UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS DER RINGGRÖSSE AUF DIE WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG ZWISCHEN GESÄTTIGTEN STICKSTOFFHETEROCYCLEN UND ACETON, MATRIX-IR-SPEKTROSKOPIE UND NORMALKOORDINATENANALYSE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gisela Schrem
aus Heidenheim

1983

UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS DER RINGGRÖSSE AUF DIE WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG ZWISCHEN GESÄTTIGTEN STICKSTOFFHETEROCYCLEN UND ACETON, MATRIX-IR-SPEKTROSKOPIE UND NORMALKOORDINATENANALYSE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gisela Schrem
aus Heidenheim

1983

UNIV.
LEIDEN
NEL.

Tag der mündlichen Prüfung:	8. 2. 1983
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. V. Hoffmann
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Oelkrug

Abstract

SCHREM, GISELA

UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS DER RINGGRÖSSE AUF DIE WASSERSTOFF-BRÖCKENBINDUNG ZWISCHEN GESÄTTIGTEN STICKSTOFFHETEROCYCLEN UND ACETON, MATRIX-IR-SPEKTROSKOPIE UND NORMALKOORDINATENANALYSE

Mit Hilfe der Matrixisolationstechnik wurden IR- und FIR-Spektren der Systeme Aziridin-Aceton, Azetidin-Aceton, Pyrrolidin-Aceton und Piperidin-Aceton, sowie der Einzelmoleküle selbst aufgenommen und interpretiert.

Normalkoordinatenanalysen wurden für die gesättigten Stickstoff-heterocyclen allein und für die H-Brücken gebundenen Komplexe mit Aceton durchgeführt.

Im IR-Bereich wurden für die NH-Valenzschwingungen der H-Brücken gebundenen Heterokomplexe Frequenzverschiebungen zu kleineren Wellenzahlen gefunden. Für die 1:1 Komplexe mit N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen liegen die gemessenen Frequenzverschiebungen zwischen 7.5 cm^{-1} für Azetidin und 45 cm^{-1} für Aziridin. Pyrrolidin und Piperidin liegen dazwischen. Aus der unterschiedlich großen Frequenzverschiebung kann man schließen, daß die Stärke der H-Brükken von der Ringgröße abhängig ist.
Die Frequenzverschiebungen bei Ausbildung von 1:1 Selbstassoziaten bewegen sich zwischen 70 cm^{-1} und 92 cm^{-1}.

Die Verschiebung der NH-Valenzschwingungsfrequenz nimmt ebenso wie die Änderung der NH-Valenzkraftkonstanten bei Komplexbildung vom Piperidin zum Azetidin hin ab und steigt beim Aziridin auf den höchsten Wert in der untersuchten Reihe an. Für die H-Brückenstreckschwingungsfrequenzen ist der experimentell gefundene Verlauf in Abhängigkeit von der Ringgröße ähnlich und wird durch die mit Hilfe des Zweimassenmodells abgeschätzten Kraftkonstanten für die H-Brückenvalenzschwingungen qualitativ richtig wiedergegeben. Korreliert man dagegen die H-Brückenvalenzkraftkonstanten aus der Normalkoordinatenanalyse mit der Ringgröße, dann zeigt Aziridin ein von diesem Ergebnis abweichendes Verhalten.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. V. Hoffmann für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. H. Günther für seine Unterstützung bei der Lösung programmtechnischer Fragen, sowie Herrn E. Merz für das Abfotographieren der Spektren.

Inhaltsverzeichnis

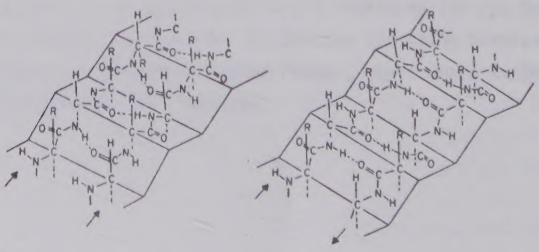
Einleitung und Problemstellung	2
Theoretische Grundlagen	
Theorie der Wasserstoffbrückenbindung	6
Theorie der Normalkoordinatenanalyse	13
Redundanzproblem	17
Experimentelle Durchführung und Auswertung	
Durchführung der Normalkoordinatenanalyse und dabei verwendete Programme	18
Probenvorbereitung	22
Durchführung der Messungen	23
Auswertung der Spektren	25
Schwingungsspektrum des Aziridins	26
Schwingungsspektrum des Azetidins	42
Schwingungsspektrum des Pyrrolidins	63
Schwingungsspektrum des Piperidins	86
Schwingungsspektrum des Acetons	112
IR-Matrix-Spektren der Komplexe	131
FIR-Spektren der Teilmoleküle und der Komplexe in der Matrix	150
Normalkoordinatenanalyse der Komplexe	162
Zusammenfassung der IR-Ergebnisse	178
Zusammenfassung	193
Literaturverzeichnis	196

Einleitung

Die Wasserstoffbrückenbindung besitzt große biologische, chemische und physikalische Bedeutung. Auf Grund ihrer sterischer und dynamischer Eigenschaften sind Wasserstoffbrücken nicht nur an vielen biologischen und chemischen Mechanismen beteiligt, sondern mit ihrer Hilfe lassen sich Struktur und Eigenschaften vieler Flüssigkeiten und Festsubstanzen erst erklären und verstehen.
Als wichtigste Beispiele für das natürliche Vorkommen von Wasserstoffbrücken seien die Nukleinsäuren, Polypeptide und Proteine genannt, die als Bausteine des lebenden Organismus gelten.

Proteine bestehen aus einer oder mehreren Polypeptidketten, die wiederum aus durch Kondensation miteinander verknüpften α-Aminosäuren bestehen. Spezifisches Merkmal ist die kovalente Peptidbindung -CO-NH- , die partiellen Doppelbindungscharakter besitzt und somit die freie Rotation einschränkt. Trotzdem gibt es noch so viele Bewegungsmöglichkeiten um die verschiedenen Bindungen, daß sich zahlreiche Konformationen bilden können.
Die stabilste Konformation dürfte dabei die sein, die jeder Aminogruppe (-NH-) erlaubt, eine Wasserstoffbrücke (oft auch H-Brücke genannt) zu einer Carbonylgruppe (-C=O-) auszubilden. Dabei unterscheidet man zwei Arten der Verknüpfung:

1. Die H-Brückenbildung erfolgt zwischen zwei benachbarten Polypeptidketten. Es liegen intermolekulare H-Brücken vor, die zu einer Faltblattstruktur der Proteine führen. Dabei können die Polypeptidketten parallel oder antiparallel zueinander verlaufen. In Abb. 1 ist eine solche Faltblattstruktur dargestellt.



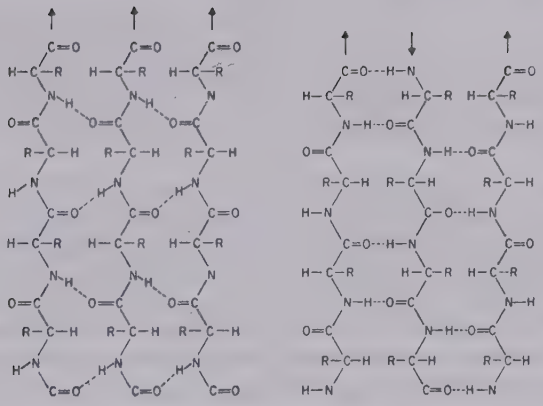


Abb. 1 Faltblattstruktur der Proteine mit parallel und antiparallel verlaufenden Peptidketten (aus (1)).

2. Die H-Brücke bildet sich innerhalb einer Kette aus. Diese intramolekularen Wasserstoffbrücken führen zu Peptiden mit α -Helixstruktur (Abb. 2). Dieses Modell basiert auf folgenden Annahmen:
   a) alle Peptidbindungen sind planar
   b) alle Aminosäuren sind gleichwertig
   c) jede Aminogruppe bildet eine H-Brücke mit der -C=O-Gruppe des 3. Restes entlang der Kette.

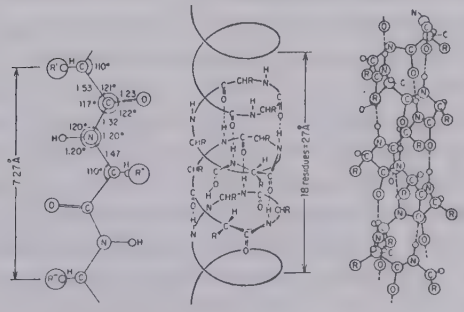


Abb. 2 α-Helixstruktur (aus (1))

Bei den meisten Proteinen sind die Strukturen aber viel komplizierter und wesentlich weniger übersichtlich.
Die Doppelhelix der DNS kommt ebenfalls durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen zwei gleichartig, gegenläufig angeordneten Nucleinsäureketten zustande. Auch die Strukturen der Kohlehydrate scheinen wesentlich durch Ausbildung von H-Brücken bestimmt zu werden (2).
Wie Sandorfy und Mitarbeiter (3) gezeigt haben, scheint die pharmakologische Wirkung bestimmter Medikamente zumindest teilweise auf der Änderung der Zahl der Wasserstoffbrücken in den konformativen Strukturen des Nervensystems zu beruhen. Vermutlich spielt dabei das Lösen von H-Brücken eher eine Rolle wie ihre Ausbildung.

Bisher liegen nur wenige systematische Untersuchungen über die N-H...O=C -Brücke vor. Die Proteine und Nucleinsäuren selbst stellen zu komplizierte Systeme dar, um an ihnen selbst spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Daher soll in der vorliegenden Arbeit an Hand von Modellverbindungen untersucht werden, ob die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung N-H...O vom Bindungswinkel CNC bzw. von der Hybridisierung des Stickstoffatoms abhängt. Als Protonenacceptor diente Aceton und als Protonendonatoren wurden gesättigte Stickstoffheterocyclen verschiedener Ringgröße gewählt, und zwar Aziridin als stark gespannter Ring mit einem CNC-Winkel von 60.3^{o} , Azetidin mit einem Winkel von 92.2^{o}, also weniger gespannt, sowie Pyrrolidin mit einem CNC-Winkel von 110^{o} und Piperidin mit 112.6^{o}, d. h. praktisch ungespannt.
Ursprünglich wurde versucht, die Komplexe in der Gasphase zu untersuchen. Dazu wurde im IR-Bereich eine 20m lange Zelle und im FIR-Bereich eine light pipe Zelle von ca. 5.50m Länge verwendet. Trotz größter Mühe und Sorgfalt gelang es weder, eine H-Brückenabsorption im niederfrequenten FIR-Bereich, noch eine Änderung des Spektrums im NH-Valenzbereich (ca. 3370 cm^{-1} - 3330 cm^{-1}) nachzuweisen. Auch die anschließend durchgeführten Untersuchungen der Gemische Aziridin-Aceton, Pyrrolidin-Aceton und Piperidin-Aceton gelöst in Cyclohexan und n-Hexan brachten im FIR-Bereich keine Ergebnisse, obwohl gaschromatographisch das Vorliegen eines neuen Produktes nachzuweisen war. Für die FIR-Messungen in Lösung wurde eine Polyäthylenzelle von 1 mm Schichtdicke verwendet.

Im IR-Bereich wurden keine Messungen in Lösung durchgeführt, da die Wasserstoffbrücken in diesen Systemen zu schwach sind und die Absorptionen wegen zu geringer Intensität nicht nachgewiesen werden können. Als erschwerend kommt noch hinzu, daß die Absorptionslinien bei Lösungsspektren relativ breit sind, so daß nahe beieinanderliegende Banden nicht mehr aufgelöst werden können, bzw. geringe Unterschiede in der Bandenlage nicht festgestellt werden können, weil sich die Linien überlappen.
Inzwischen war die Matrixapparatur von Hoffmann und Müsse (4) so weit aufgebaut, daß erste Messungen damit durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse waren erfolgversprechend. Neben Stickstoff als Matrixmaterial wurde für einige Proben auch Argon als Inertgas verwendet. Es wurden IR- und FIR- Spektren von Aziridin mit Argon und Aceton mit Argon, sowie der Komplexe Aziridin/ Ar plus Aceton/Ar (in Sandwichtechnik) aufgenommen. Diese Spektren unterschieden sich nur unwesentlich von denen der Stickstoffmatrix. Daher wurden alle weiteren Untersuchungen mit Stickstoff als Matrixmaterial durchgeführt.
Unter der Voraussetzung, daß die Badger-Bauer-Regel (5) gilt und somit Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ und Bindungsenthalpie ΔH für die Wasserstoffbrückenbindung miteinander korreliert sind, kann man aus der Frequenzverschiebung der freien NH-Valenzschwingung, hervorgerufen durch Assoziatbildung, auf die Stärke einer H-Brückenbindung schließen. Bei der Badger-Bauer-Regel ist zu berücksichtigen, daß sie nicht uneingeschränkt gilt. Wie Rao und Mitarbeiter (6) gezeigt haben, treten vor allem in Systemen mit schwachen H-Brücken ($-\Delta H < 3$ kcal mol^{-1}), aber auch bei starken H-Brücken mit Bindungsenthalpien $\Delta H > 6$ kcal mol^{-1} Abweichungen von der Linearität auf. Schwache H-Brücken dürften in den untersuchten Systemen, vor allem beim Azetidin, vorliegen.
Die Frequenzverschiebungen der NH-Valenzschwingung lassen sich am besten IR-spektroskopisch nachweisen. Interessanter als die durch Komplexbildung hervorgerufene Frequenzverschiebung ist die direkte Beobachtung der Schwingungen der Wasserstoffbrückenbindung, da aus ihnen die Kraftkonstante für diese Bindung sowie Informationen zur Bestimmung des Bandenprofils der Streckschwingung der Wasserstoffbrücke erhalten werden sollten.

Für die theoretische Behandlung der Wasserstoffbrückenbindung spielen die niederfrequenten Valenz- und Deformationsschwingungen eine wichtige Rolle (7-9). Allerdings lassen sich die Deformationsschwingungen in den seltensten Fällen im FIR-Spektrum nachweisen, weil sie zu geringe Intensität besitzen.
In der vorliegenden Arbeit wurden im Frequenzbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 20 cm^{-1} die Komplexe zwischen Aceton und den vier Substanzen Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin und Piperidin untersucht. Zum Vergleich wurden auch die Spektren der Einzelkomponenten aufgenommen und interpretiert. Obwohl die Spektren der Assoziate sehr komplex waren, da fast immer Wasser als Verunreinigung vorhanden war, wurde eine Zuordnung der Wasserstoffbrückenstreckschwingung getroffen. Normalkoordinatenanalysen wurden für die Teilmoleküle und die Komplexe durchgeführt.

Theorie der Wasserstoffbrückenbindung

In den letzten Jahren sind, bedingt durch die Entwicklung der Matrixtechnik und die Verbesserung der Fourier-FIR Spektrometer, mehrere Übersichtsartikel und eine Anzahl von Monographien über das Thema H-Brückenbindung erschienen (1, 2, 7-15). Daher soll hier die Theorie nur kurz abgehandelt werden.
Eine Wasserstoffbrückenbindung äußert sich in den physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Systems recht unterschiedlich, da die Kräfte, die eine H-Brückenbindung verursachen, recht komplexer Natur sind. Eine geschlossene Theorie, die alle experimentellen Ergebnisse befriedigend beschreibt, gibt es noch nicht.
Als Wasserstoffbrücke bezeichnet man die Ausbildung einer neuen zusätzlichen Bindung zwischen einem kovalent gebundenen Proton und einem elektronegativen Atom eines zweiten Moleküls mit einer Region hoher Elektronendichte.
Man unterscheidet zwei Arten von Wasserstoffbrücken:

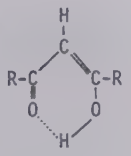
1. H-Brücken zwischen Atomen mit kleinerer Elektronegativität als Wasserstoff, wie sie z. B. in Boranen (B-H-B) vorkommen.
2. H-Brücken zwischen Atomen mit größerer Elektronegativität als der des Wasserstoffs, die hier behandelt werden sollen.

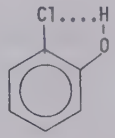
Wasserstoffbrückenbindungen treten zwischen einer Protonendonator-

gruppe A-H (A = O, N, S, C oder Halogen) und einer Protonenacceptorgruppe B (einsames Elektronenpaar eines elektronegativen Atoms oder π - Elektronenorbital eines ungesättigten Systems) auf. Wasserstoffbrücken sind meistens lineare, gerichtete, spezifische Kräfte mit einer Gesamtbindungslänge R (A...B), die kleiner oder gleich der Summe der van der Waals Radien der Teilmoleküle A und B ist. Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke liegt i. a. zwischen 2 kcal mol^{-1} und 10 kcal mol^{-1} und ist damit größer als die der übrigen zwischenmolekularen Kräfte, wenn man von charge-transfer Wechselwirkungen absieht. Wegen der geringen Stabilität der H-Brückenbindung können solche Bindungen leicht gebildet bzw. gebrochen werden. Auf Grund dieser Eigenschaft spielen sie in der Natur eine wichtige Rolle, ja ohne sie wäre ein "Leben" praktisch kaum möglich.

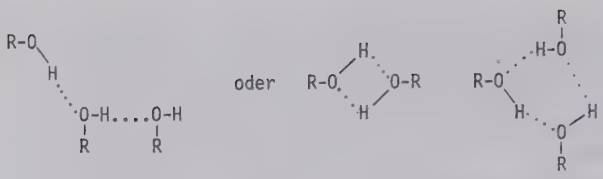
Bei Wasserstoffbrücken unterscheidet man zwischen intra- bzw. intermolekularen und cooperativen Bindungen.

Intramolekulare H-Brücken liegen vor, wenn sich eine Bindung zwischen einer Donor- und Acceptorgruppe innerhalb eines Moleküls ausbildet, z. B.



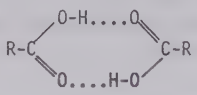


Von intermolekularen Brücken spricht man, wenn ein Assoziat aus zwei oder mehreren Molekülen vorliegt, wobei man wiederum zwischen Selbstassoziaten und Heteroassoziaten unterscheiden muß. Selbstassoziation bedeutet Ausbildung von H-Brücken innerhalb einer Molekülsorte. Man erhält offene, lineare oder geschlossene, cyclische Dimere oder Polymere. Es können auch verschieden große Aggregate nebeneinander vorliegen.



Von Heteroassoziaten spricht man, wenn verschiedenartige Moleküle durch H-Brücken miteinander verknüpft sind. Diese Komplexe sind je nach Anzahl der Protonendonatoren und -acceptoren mehr oder weniger kompliziert. Es können sich 1:1, 1:2, 1:3 und höhere Assoziate bilden. Auch hier kann es zur Ausbildung linearer und cyclischer Komplexe kommen.

Unter cooperativen H-Brücken versteht man Wasserstoffbrücken, die miteinander gekoppelt sind, wobei mindestens zwei H-Brükken an der Kopplung beteiligt sein müssen, wie z. B. in Carbonsäuredimeren.



Diese Brücken sind i. a. stärker als isolierte H-Brücken in einem 1:1 Komplex, die dieselbe Molekülart miteinander verbinden.

Da die Ausbildung eines H-Brückenkomplexes sich auf die intramolekularen Schwingungen der Einzelmoleküle auswirkt und Anlaß zu 6 neuen Schwingungsfreiheitsgraden, d. h. zu 6 intermolekularen H-Brückenschwingungen gibt, ist die Schwingungsspektroskopie eine der geeignetsten Methoden zur Untersuchung solcher Komplexe. Die Änderungen der Schwingungsfrequenzen gegenüber den ungebundenen Teilmolekülen sind im IR-Bereich (4000 cm^{-1} bis 350 cm^{-1}) und die H-Brückenschwingungen im niederfrequenten FIR-Bereich (150 cm^{-1} bis 20 cm^{-1}) zu beobachten. Speziell die Matrixisolationsmethode hat sich zur Untersuchung von H-Brückenkomplexen sehr gut bewährt, da die Banden geringere Halbwertsbreiten besitzen als in der Gasphase. Dadurch lassen sich nahe beieinanderliegende Absorptionslinien bzw. durch niederfrequente Gerüst-

schwingungen überlagerte oder gestörte H-Brückenabsorptionen auflösen und im Spektrum nachweisen. Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß die in der Gasphase vorhandene für die Zuordnung der Banden notwendige Kontur verschwindet und daß sich die Lage der Banden durch Wechselwirkung mit dem Matrixmaterial verschieben kann. Es ist daher ratsam, für die Zuordnung der Spektren Gasaufnahmen zu machen und in der Matrix die Einzelmoleküle und die Komplexe zu untersuchen, um die erhaltenen Spektren vergleichen zu können.

Die Ausbildung einer H-Brücke wirkt sich auf die Absorption der A-H Gruppe folgendermaßen aus:

1. Verschiebung der A-H Valenzschwingungsbande zu niedrigerer Frequenz
2. Erhöhung der integralen Intensität der Absorption
3. Erhöhung der Halbwertsbreite der verschobenen Bande gegenüber der unverschobenen.

Die Frequenzverschiebung der Valenzschwingung und die Erhöhung der Intensität lassen sich durch Änderungen der Elektronendichteverteilung im Bereich der A-H Bindung erklären, während sich die Verbreiterung der Bande nicht so einfach deuten läßt (2).

Durch die Ausbildung einer H-Brücke wird die Frequenz der A-H-Schwingung erniedrigt. Das kann durch eine Schwächung der A-H-Bindung erklärt werden, die gleichzeitig eine Verkleinerung der Kraftkonstante für diese Bindung bewirkt. Normalerweise liegen die beobachteten Frequenzverschiebungen zwischen 30 cm^{-1} und 100 cm^{-1}. Sie werden oft zu Korrelationen mit anderen Parametern wie der Acidität und Basizität von Donator bzw. Acceptor, dem Ionisierungspotential der Base, der Kraftkonstanten der Brücke oder auch den Abständen r_{A-H} und $R_{A...B}$, sowie den Bindungsenthalpien herangezogen (10 und dort zit. Lit.).
Zunehmende Bedeutung hat die Messung und Interpretation der Intensitätszunahme der A-H-Valenz erlangt. Neben der Änderung der Polarisierbarkeit der A-H Bindung ist für die Erhöhung der Intensität vor allem die Änderung des molekularen Dipolmomentes mit der Normalkoordinate der bestimmende Faktor (2). In der Näherung des harmonischen Oszillators gilt für die integrale Absorption A_i

der Normalschwingung ν_{01} :

$$A_i = \frac{\pi N}{3c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2$$

Für die A-H Valenzschwingung kann man näherungsweise für $\partial \mu / \partial Q_i$ den Ausdruck $\partial \mu_{AH} / \partial r_{AH}$ einsetzen. Unter Berücksichtigung der reduzierten Masse erhält man dann

$$A_i = \frac{\pi \cdot N}{3 \cdot 10^3 m_r c^2} \left(\frac{\partial \mu_{AH}}{\partial r_{AH}} \right)^2$$

Durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke kann sich die Intensität der verschobenen A-H Valenzschwingungsbande um das 2- bis 40-fache erhöhen. Bei schwachen H-Brücken ist daher die Intensität der verschobenen Bande oft von größerer Bedeutung als die Frequenzverschiebung selbst.

Zur Deutung der Tatsache, daß die verschobene A-H Streckschwingungsbande relativ breit und z. T. strukturiert ist, wurden verschiedene Theorien entwickelt, die das dynamische Verhalten der Potentialenergieverteilung des Protons zu erklären versuchen. Sie werden in der Literatur ausführlich diskutiert (z. B. 1, 8, 9 + dort zit. Lit.). Hier sollen daher nur kurz die Hauptgründe für die Bandenstruktur dieser Schwingung aufgezählt werden:

1. Frequenzmodulation, d. h. anharmonische Kopplung der ν_{AH} Schwingung mit den niederfrequenten H-Brückenschwingungen
2. Fermiresonanz, also anharmonische Kopplung der ν_{AH} Grundschwingung mit Kombinations- oder Oberschwingungen intramolekularer Schwingungen
3. Vorliegen verschiedener nicht äquivalenter H-Brücken, d. h. Oberlagerung mehrerer H-Brücken gebundener Spezies
4. Annahme eines Doppelminimumpotentials für die A-H Bewegung mit Tunneln und Aufspalten der entsprechenden Banden

Im Gegensatz zu den Streckschwingungen sollten die A-H Deformationsschwingungen in H-Brücken Komplexen zu höheren Frequenzen verschoben werden, wie Modellrechnungen für das lineare dreiatomige Modell A-H...B ergeben haben (15). Gleichzeitig sollte die Kraftkonstante

für diese innere Koordinate größer werden (1). Intensität und Halbwertsbreite der Deformationsschwingungsbande bleiben bei der Komplexbildung unverändert.

Bei den Deformationsschwingungen muß man zwischen in plane und out of plane Bewegungen unterscheiden. Die in plane Deformationsschwingungen der Moleküle sind oft mehr oder weniger stark mit anderen in plane Schwingungen gekoppelt. Dabei hängt der Grad der Kopplung von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung und vom Molekül ab. Das hat zur Folge, daß diese in plane Deformationsschwingungen wenig spezifisch und relativ unempfindlich für die H-Brücke sind. D. h. sie sind für Korrelationen und Aussagen über Eigenschaften der H-Brücke ungeeignet. Anders verhält sich dagegen die out of plane Deformation, die sehr empfindlich auf intermolekulare Wechselwirkungen reagiert und häufig nahezu entkoppelt ist. Die Frequenzverschiebung dieser Schwingung kann daher eher zu Korrelationen und Aussagen über die Bindungsstärke der H-Brücke herangezogen werden (15).

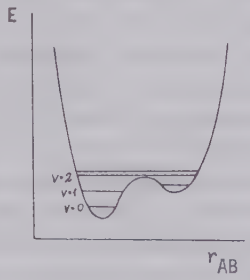
Normalerweise werden die Verschiebungen der Deformationsschwingungen bei Ausbildung eines H-Brückenkomplexes nicht interpretiert, weil sie auf Grund ihrer spektralen Lage im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} (in plane) und 1000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} (out of plane) schwer identifizierbar sind. In diesem Frequenzbereich liegen nämlich sehr viele Deformationsschwingungen der Teilmoleküle. Die Auswirkungen der H-Brückenbindung auf die übrigen Schwingungen der den Komplex bildenden Einzelmoleküle können nur durch eine vollständige Normalkoordinatenanalyse des Gesamtkomplexes festgestellt werden.

Durch die Ausbildung eines A-H...B Komplexes werden von den 12 Rotations- und Translationsfreiheitsgraden der Einzelkomponenten 6 Freiheitsgrade in Schwingungsfreiheitsgrade der H-Brücke umgewandelt. Diese Schwingungen liegen normalerweise unter 300 cm^{-1}, da die Wasserstoffbrückenbindung eine schwache Bindung ist und die Massen und Trägheitsmomente der beteiligten Moleküle groß sind. Besonders interessant ist die Frequenz $\nu_{A-H...B}$ der Streckschwingung, da sie direkte Informationen über die Stärke und Dynamik der H-Brücke liefernsollte. Experimentell bereitet ihre Messung häufig Schwierigkeiten, weil sie wegen ihrer geringen

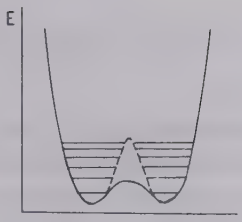
Intensität oft schwer nachgewiesen und zugeordnet werden kann, vor allem dann, wenn noch andere niederfrequente Schwingungen vorhanden sind. Ein Kriterium für die richtige Zuordnung der Valenzschwingung der H-Brücke ist ihre Konzentrationsabhängigkeit. Bei hoher Verdünnung sollte die Bande verschwinden. Dasselbe gilt auch für Substitution des Protons durch eine Gruppe, die keine H-Brückenbindung eingehen kann. Ersetzt man dagegen das Proton durch Deuterium, dann sollte sich die breite, asymmetrische A-H...B Absorption nur minimal in ihrer Lage verschieben.
Zur theoretischen Deutung der experimentellen Ergebnisse wurde eine Vielzahl von Modellrechnungen durchgeführt. Neben einem elektrostatischen Modell, das Wechselwirkung zwischen einer Protonendonatorgruppe und einem oder mehreren einsamen Elektronenpaaren annimmt und die Meßergebnisse nur unzureichend beschreibt, werden noch verschiedene quantenmechanischen Modelle diskutiert (1 + dort zit. Lit.). Diese wurden auf der Basis der MO-Theorie, der VB-Theorie und der CT-Theorie entwickelt und erlauben nur halbquantitative Aussagen, da sie durch die eingeführten Näherungen begrenzt werden.
Von den semiempirischen Potentialfunktionen zur Beschreibung der H-Brücke ist das Lippincott-Schröder-Modell (16) das bekannteste.

Für die Beschreibung der H-Brückenbindung werden folgende Potentialkurven diskutiert (z. B. 1, 8, 10)

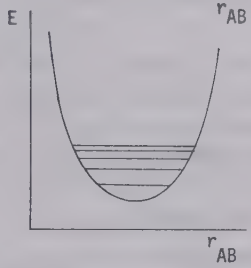
1. das unsymmetrische Doppelminimumpotential, das der Normalfall sein sollte, da das Proton näher am Donoratom sitzt und nicht symmetrisch in der Mitte der Bindung. Der Unterschied in der Höhe der beiden Minima ist dabei von der Protonendonator- und Acceptorstärke abhängig.



2. das symmetrische Doppelminimum-potential für starke, symmetrische Wasserstoffbrücken mit charge-transfer Anteil



3. Potentialkurve mit einem sehr breiten Minimum zur Beschreibung extrem kurzer Wasserstoffbrücken



Diese Modelle geben die experimentellen Ergebnisse z. T. ganz gut wieder. Trotzdem sind sie nur bedingt anwendbar, weil mit einem Modell nicht alle experimentellen Ergebnisse gleichermassen gut erklärt werden können, was vor allem für die Stereochemie der Biopolymere von großer Bedeutung wäre. Man versucht daher, bessere Modelle zur Beschreibung der experimentellen Befunde für H-Brücken gebundene Systeme zu entwickeln.

Normalkoordinatenanalyse (17-22)

Bei der mathematischen Behandlung von Molekülbewegungen ersetzt man die klassischen Ausdrücke für die kinetische und potentielle Energie des Systems durch die quantenmechanischen Operatoren. Wählt man ein geeignetes Koordinatensystem und berücksichtigt für die Schwingungen die Eckartbedingungen (23), so lassen sich die Freiheitsgrade der Rotation und Translation von denen der Schwingung abseparieren.
Ein nicht lineares Molekül aus N Atomen besitzt dann 3N-6 Schwingungsfreiheitsgrade. Gilt außerdem die Born-Oppenheimer Näherung, nach der das Potential nur von den Atomkoordinaten und nicht auch noch von den Elektronenkoordinaten abhängt, so erhält man für die kinetische Energie in kartesischen Koordinaten

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} \qquad \text{mit } p_i = m_i \dot{q}_i$$

Für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage läßt sich die potentielle Energie in einer Taylorreihe entwickeln, die in harmonischer Näherung nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird.

$$2V = 2V_0 + 2\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial q_i} q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \cdots\cdots$$

$$2V_0 + 2\sum_{i=1}^{3N} f_i q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + \cdots$$

Mit den Annahmen

$V_0 = 0$, wenn die Gleichgewichtsenergie gleich Null als Energienullpunkt gewählt wird und

$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = 0$, da für $q_i = 0$ alle Atome im Gleichgewicht sind,

erhält man als vereinfachte Gleichung für die potentielle Energie

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij}\, q_i q_j \qquad \text{wobei } f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0$$

Die Gesamtenergie ist

$$E = T + V$$

und die Änderung der Koordinate mit der Zeit ist

$$\frac{dq_i}{dt} = \dot{q}_i$$

$$\bar{H} = \bar{T} + \bar{V}$$

mit $\bar{T} = \sum \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$ und $\bar{V} = V$

Geht man von kartesischen Verschiebungskoordinaten q_i zu Normalkoordinaten Q_K über, dann gilt

$$Q_K = \sum_{i=1}^{3N} l^*_{ki}\, q_i \sqrt{m_i} \qquad (l^* \text{ ist nicht die sonst übliche } l\text{-Matrix})$$

wobei die Koeffizienten l^*_{ki} so gewählt werden, daß für die kineti-

sche Energie und die potentielle Energie folgende Gleichungen gelten

$$2T = \sum_{K=1}^{3N} \dot{Q}_K^2$$

$$2V = \sum_{K=1}^{3N} \lambda'_K \cdot Q_K^2 \qquad (\lambda'_K = \text{Diagonalmatrix der Eigenwerte})$$

Die potentielle Energie enthält dann nur noch rein quadratische Glieder von Q_K.

Bei den gerade beschriebenen kartesischen Verschiebungskoordinaten und den Normalkoordinaten werden Translation und Rotation erst nach dem Lösen der Säkulargleichung abseparіert. Die Eigenwerte dafür werden zu Null. Man erhält Kraftkonstanten, die sich physikalisch schlecht interpretieren lassen.
Sollen Translation und Rotation gleich zu Beginn eliminiert werden, ist es günstiger, mit inneren Koordinaten zu arbeiten. Diese sind nach Decius (24) so aus den Verschiebungsvektoren s aufgebaut, daß sie den Eckartbedingungen genügen. Als innere Koordinaten verwendet man Abstandsänderungen (bond stretching), Winkeländerungen (angle bending), Torsionen (torsion) und Bewegungen aus der Ebene (out of plane bending).
Zur vollständigen Beschreibung eines nicht linearen Moleküls aus N Atomen werden 3N-6 linear unabhängige innere Koordinaten benötigt. Gut geeignet sind sie zur Beschreibung der potentiellen Energie, während sich die kinetische Energie in kartesischen Verschiebungskoordinaten einfacher ausdrücken läßt.
Die Wilsonsche GF-Methode (17) verwendet innere Koordinaten. Diese Methode wird in dieser Arbeit angewandt.
Die Beziehung zwischen kartesischen Verschiebungskoordinaten und inneren Koordinaten ist gegeben durch

$$R_j = \sum_{i=1}^{3N} B_{ji}\, x_i \qquad \text{oder in Matrixschreibweise } R = BX$$

$$(j = 1,2.....3N-6)$$

wobei die B-Matrix die Transformationsmatrix von kartesischen in innere Koordinaten darstellt.
In inneren Koordinaten R läßt sich die potentielle Energie ausdrükken als

$$2V = \sum_{i=1}^{3N-6} F_{ij} R_i R_j \qquad \text{oder} \qquad 2V = R' F R$$

wobei die F-Matrix symmetrisch ist.

Für die kinetische Energie erhält man

$$2T = \sum_{ij}^{3N-6} (G^{-1})_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j \qquad \text{oder} \qquad 2T = \dot{R}' G^{-1} \dot{R}$$

wobei die G-Matrixelemente gegeben sind durch

$$G_{jk} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{M_i} B_{ji} B_{ki} \qquad \text{oder} \qquad G = B M^{-1} B'$$

Man erhält folgendes homogenes Gleichungssystem

$$\sum_{i=1}^{3N-6} (F_{ij} - (G^{-1})_{ij} \lambda) L_j = 0$$

mit der Säkulargleichung

$$|F - G^{-1}\lambda| = 0$$

$$|G||F - G^{-1}\lambda| = 0$$

$$|GF - E\lambda| = 0$$

Wenn F- und G-Matrix bekannt sind, kann man die Eigenwerte λ und die Frequenzen $\nu = \sqrt{\lambda}/2\pi$ aus der Säkulardeterminante berechnen. Die L_j sind die zu den λ_i gehörenden Eigenvektoren und beschreiben die Normalschwingungen.
Für Moleküle mit Symmetrie erfolgt der Obergang von inneren Koordinaten zu Symmetriekoordinaten

$$S_j = \sum_k U_{ij} R_k \qquad \text{bzw.} \qquad S = U R$$

Die Symmetriekoordinaten sind nicht notwendig eindeutig, aber sie müssen orhtonormiert sein, d. h. es muß gelten:

$$\sum_k U_{jk} U_{lk} = \delta_{jl}$$

Durch die Einführung von Symmetriekoordinaten werden die F- und G-Matrizen in einzelne Symmetrieblöcke zerlegt. Dadurch zerfällt die Säkulardeterminante in Unterdeterminanten, die leichter gelöst werden können. Für die symmetrisierten F- und G-Matrizen gilt dann:

$$\mathcal{G} = U G U' \qquad \text{und} \qquad \mathcal{F} = U F U'$$

Die Gleichungen für die potentielle Energie und die kinetische Energie in Symmetriekoordinaten lauten damit:

$$2V = S' \mathcal{F} S \quad \text{und} \quad 2T = \dot{S}' \mathcal{G}^{-1} \dot{S}$$

Normalkoordinaten und Symmetriekoordinaten sind über die $\mathcal{L}$-Matrix miteinander verknüpft.

$$S = \mathcal{L} Q$$

da

$$S = U R \quad \text{und} \quad R = L Q$$

folgt $S = U L Q$ $\quad U L Q = \mathcal{L} Q$

daraus $U L = \mathcal{L}$ und $\underbrace{U' U}_{E} L = U' \mathcal{L}$

d. h. aus der Transformationsmatrix $\mathcal{L}$, die Symmetrie- und Normalkoordinaten verknüpft, läßt sich die Transformationsmatrix L von inneren Koordinaten in Normalkoordinaten berechnen. Die L-Matrix ist dabei die Eigenvektormatrix in inneren Koordinaten.

Redundanzproblem

Verwendet man zur Berechnung von Molekülschwingungen innere Koordinaten, braucht man zur Beschreibung eines N-atomigen nicht linearen Moleküls 3N-6 linear unabhängige innere Koordinaten. Häufig ist aber die Zahl der inneren Koordinaten größer als die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, d. h. es liegen überzählige (redundante) Koordinaten vor. Ineinem solchen Fall sind die Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage nicht mehr linear unabhängig voneinander. Das System ist überbestimmt, die G-Matrix wird singulär, da zwischen den Zeilen und Spalten so viele lineare Abhängigkeiten auftreten wie Redundante vorliegen. Es ist daher notwendig, die redundanten Koordinaten durch geeignete Redundanzbedingungen zwischen inneren Koordinaten bzw. Symmetriekoordinaten zu eliminieren. Zur Auffindung von Redundanzbedingungen gibt es verschiedene Möglichkeiten (25).

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Behandlung von redundanten Koordinaten in cyclischen Molekülen mit mehr als drei Ringgliedern. Die im Dreiring auftretenden drei Ringredundanzen lassen sich noch relativ einfach von Hand berechnen. Bei nicht ebenen Ringen (ab dem Vierring) wird die Berechnung aufwendig. In drei der sechs Ringredundanzen kommen Abstands-, Winkel- und Torsionskoordinaten gleichzeitig vor, drei Redundanzbedingungen des Ringes enthalten nur Winkel- und Torsionskoordinaten. Nach einem von Billes (26) angegebenen Verfahren hat Günther ein Programm zur Berechnung von Redundanzbedingungen in ebenen und nicht ebenen Ringen von 3- bis 13-Ringatomen geschrieben (27), das aus den kartesischen Koordinaten des Ringgerüstes die 6 Ringredundanzbedingungen zwischen Abständen, Winkeln und Torsionen berechnet.
Dieses Programm RED (27) zur Berechnung der Ringredundanzen wurde als Unterprogramm in das von Gebhardt geschriebene Programm UMAT (28) eingebaut, das bereits Redundanzbedingungen für Torsionen, out of plane Koordinaten und Tetraederwinkel enthielt. Die mit diesem Programm berechnete U-Matrix macht die Matrixelemente für die überzähligen inneren Koordinaten in der G- und F-Matrix zu Null.

Durchführung der Normalkoordinatenanalyse und verwendete Programme

Einzelmoleküle

1. Berechnung der kartesischen Koordinaten aus Molekülstrukturdaten (Abständen und Winkeln) mit Hilfe des Programmes MODEL (29)
2. Berechnung der Redundanzbedingungen, der U-Matrix und der G-Matrix in einem Rechengang durch Kombination der Programme RED (27), UMAT (28) und GMAT (30).
   Benötigt werden dafür die kartesischen Koordinaten, alle inneren Koordinaten, die Massen der Atome und die Dimensionen der Symmetrieblöcke.
3. Aufstellen der Kraftkonstantenmatrix F in inneren Koordinaten und Wahl geeigneter Ausgangswerte. Dabei dürfen maximal so viele Kraftkonstanten definiert werden, wie gemessenen Frequenzen vorliegen. Es ist ratsam, möglichst von einem reinen Diagonalkraftfeld auszugehen und so wenig wie möglich Außerdiagonalkraftkonstanten mitzunehmen, auch wenn sich die Frequenzen bereits für ein dreiatomiges Molekül ohne Wechselwirkungskraftkonstanten

nicht optimal anpassen lassen. Außerdiagonalkraftkonstanten verbessern zwar die Anpassung von gerechneten Frequenzen an gemessene, ihre physikalische Bedeutung ist aber schwer zu deuten, zumal in den seltensten Fällen die vollständige Kraftkonstantenmatrix bekannt ist.

4. Mit Hilfe des Programmes ZMAT (31) wird ein lineares Kraftfeld φ_i in inneren Koordinaten in ein Symmetriekraftfeld umgerechnet. Die Z-Matrix ermöglicht es, Symmetriekraftkonstanten als lineare Funktionen einer kleineren Anzahl unabhängiger Parameter anzugeben.

$$F_{ij}^{sym} = \sum_k z_{kij} \varphi_k$$

Die Z-Matrix ist modellabhängig.

5. Berechnung des Kraftfeldes mit dem modifizierten Programm FPERTMIN (32)
Mit einem Ausgangskraftfeld, der symmetrisierten G-Matrix und der Z-Matrix wird über eine Ausgleichsrechnung das Kraftfeld so lange variiert, bis die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Frequenzen minimal werden.
Schwierigkeiten treten auf, weil die Zahl der beobachteten Frequenzen immer kleiner ist als die Zahl der Kraftkonstanten im allgemeinen harmonischen Kraftfeld und weil die beobachteten Frequenzen auch anharmonisch sein können. Man benötigt also noch weitere Informationen bzw. muß Näherungen einführen. Da die Frequenzen keine linearen Funktionen der Kraftkonstanten sind, können diese aus der Säkulargleichung nur iterativ berechnet werden.
In das Schachtschneider-Programm FPERT (33) wurde ein anderes Ausgleichsprogramm eingebaut, das auch bei singulären Normalgleichungssystemen funktioniert (34).

Komplexe

1. Berechnung der kartesischen Koordinaten für die Komplexe aus Molekülstrukturdaten der Einzelmoleküle mit folgenden Annahmen:
   a) Aceton steht senkrecht zur Ringebene der gesättigten cyclischen Amine. Diese Anordnung wurde aus CNDO/2-Berechnungen für den Komplex Aziridin-Aceton bestätigt (35).

b) der Winkel HOC beträgt 120° (1)
c) die Wasserstoffbrücke ist linear
d) der N-H...O Abstand sei 3.1 Å

In der folgenden Abb. 3 ist der Komplex Aziridin-Aceton dargestellt. Die kartesischen Koordinaten wurden mit dem Programm MODEL (29) berechnet.
Der Gesamtkomplex besitzt C_s- Symmetrie.

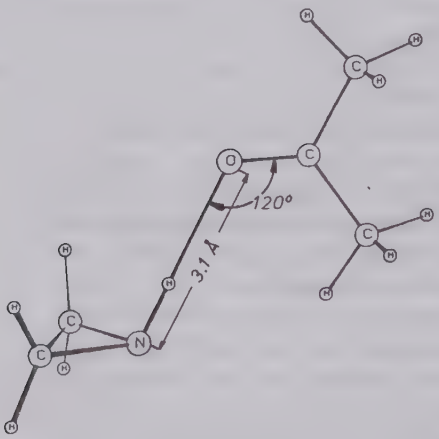
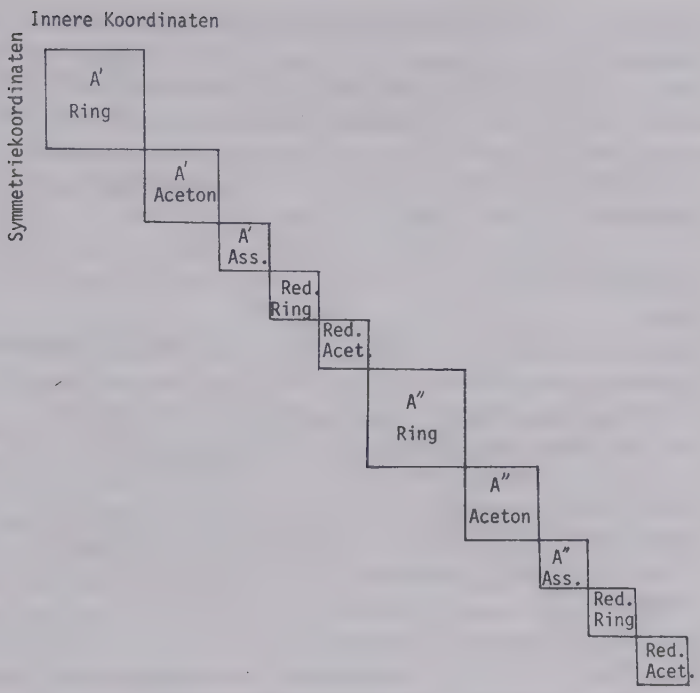


Abb. 3 Struktur des Komplexes Aziridin-Aceton

2. Aufstellen der U-Matrix für den jeweiligen Komplex erfolgte durch blockweises Umsortieren und durch Umnumerieren der U-Matrizen der Einzelmoleküle mit Hilfe eines kleinen Sortierprogrammes (36).
Die sechs zusätzlichen inneren Koordinaten für die H-Brücke wurden an den entsprechenden Stellen eingesetzt. Schematisch hatte die U-Matrix für den Komplex dann folgendes Aussehen:



Für den Komplex wurden folgende 6 innere Koordinaten definiert:

1.	N-H...O	stretch
2.	H O C	angle bending
3.	N-H...O	symmetrische linear bend
4.	N-H...O	asymmetrische linear bend
5.	N.....O	torsion
6.	O = C	torsion

3. Berechnung der symmetrisierten G-Matrix für den Komplex mit dem Programm GMAT (30)
4. Berechnung der Z-Matrix für den Komplex mittels Programm ZMAT (31)
5. Berechnung des durch Komplexbildung geänderten Kraftfeldes mit Hilfe des Programmes FPERT (33).

Dabei werden nur die N-H Valenzkraftkonstante und die N-H...O Brückenkraftkonstante angepaßt. Alle anderen Kraftkonstanten werden von den Einzelkomponenten übernommen und konstant gehalten. Die restlichen fünf Diagonalkraftkonstanten für die H-Brücke werden gleich Null gesetzt und ebenfalls konstant gehalten. Wechselwirkungskraftkonstanten mit der H-Brücke werden nicht berücksichtigt.

Probenvorbereitung

1. Aceton
   Aceton (Uvasol) der Fa. Merck wurde mit P_2O_5 getrocknet und anschließend unter Stickstoff über eine Jantzen-Kolonne destilliert. Der Kochpunkt lag bei 56°C, in Übereinstimmung mit der Literatur (37). Zur Beseitigung noch vorhandener Wasserspuren wurde anschließend mehrmals über frisch im Vakuum ausgeheizten Molekularsieb (3 Å) der Fa. Merck umkondensiert. Dabei war zu beachten, daß das Aceton jeweils nur ca. 1-2 h mit dem Molekularsieb in Berührung kam, da sonst der gewünschte Trocknungseffekt nicht erreicht wird (38).

2. Aziridin, Pyrrolidin und Piperidin
   Aziridin der Fa. ICN K. & K. Laboratories, Pyrrolidin und Piperidin beide puriss. p. a. der Fa. Merck wurden mehrere Tage lang zur Trocknung über frisch geglühtem Bariumoxid stehen gelassen (39) und anschließend über eine Jantzen-Kolonne (unter Stickstoff) destilliert. Die Siedepunkte lagen bei 57° C für Aziridin, 87.5° C für Pyrrolidin und 105° C für Piperidin (Lit. Werte (37) : für Aziridin 55-56° C, Pyrrolidin 87-88° C, Piperidin 104-106° C). Noch vorhandene Wasserspuren wurden ebenfalls durch mehrmaliges Umkondensieren über frisch im Vakuum ausgeheiztem Molekularsieb (3 Å) entfernt.

3. Azetidin
   Azetidin puriss. der Fa. Fluka wurde im Stickstoffkasten umgefüllt und ohne weitere Vortrocknung durch mehrmaliges Umkondensieren über jeweils frisch im Hochvakuum ausgeheiztem Molekularsieb (3 Å) getrocknet, da sich gaschromatographisch nur kleine Mengen von Wasser als Verunreinigung nachweisen ließen.

Bei allen Substanzen war im FIR-Gasspektrum kein Wasser mehr nachzuweisen.
Um Polymerenbildung, vor allem bei Aziridin und Azetidin zu verhindern, wurden diese beiden Verbindungen über KOH aufbewahrt.

4. Stickstoff
Dreiringstickstoff der Fa. Messer Griesheim wurde zur Trocknung durch einen Trockenturm mit Oxisorb und anschließend durch einen zweiten Trockenturm mit Molekularsieb (4Å), sowie durch zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen geleitet.

Durchführung der Messungen

IR-Messungen

Alle Infrarotspektren wurden zwischen 4000 cm^{-1} und 350 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer Modell 180 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.
Bei den Obersichtsspektren in Transmission und Extinktion wurde mit einer spektralen Spaltbreite von 1-2 cm^{-1} gearbeitet. Die Feinvermessung der Banden erfolgte nur in Extinktion (0-1.5) mit einer Auflösung von 0.7 - 1 cm^{-1} und 5-10 facher Abszissenspreizung. Bei einzelnen Banden, z. B. bei der NH-Valenzschwingung wurde die Ordinate variabel bzw. maximal 5-fach gespreizt.
Als Fenstermaterial für die Küvetten wurde KBr verwendet.

Alle Substanzen wurden in der Gasphase in einer Glasküvette mit 10 cm Schichtdicke, sowie in einer Wilks-Zelle mit variabler Schichtdicke von 0.75 m - 21.75 m gemessen.
Für die Matrixuntersuchungen wurden Mischungen verschiedener Konzentrationen in der von Hoffmann und Müsse (4) aufgebauten Matrix-Isolations-Apparatur hergestellt. Als Matrixmaterial wurde Stickstoff* verwendet. Die Substanzen wurden im Verhältnis Substanz : Matrix (S:M) wie 1:100, 1:200, 1:300 und 1:500 mit Stickstoff gemischt und anschließend bei der tiefsten Temperatur, die erreicht wurde, bei ca. 13-15 K die Spektren aufgenommen. Alle Proben wurden getempert, d. h. die Matrix wurde ca. 20-30 min. lang auf 25-31 K

*Bei einigen Messungen mit Aziridin wurde auch Ar als Matrixgas verwendet.

hochgeheizt und dann wieder auf 13-15 K heruntergekühlt. Dieser Vorgang wurde z. T. mehrmals wiederholt. Es wurde nach jeder Temperung ein Spektrum aufgenommen.

Die Mischungen zur Untersuchung der Komplexe wurden verschieden hergestellt. Entweder wurden die Einzelkomponenten mit Stickstoff im gewünschten Verhältnis gemischt, oder die beiden Komponenten des Gemisches wurden im Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 nacheinander in einen Kolben gebracht und dann mit Stickstoff gemischt. Im ersteren Fall erfolgte Komplexbildung durch Diffusion der beiden Gemische, im zweiten Fall wurde die Mischung vorgegeben und dann mit Stickstoff das gewünschte Mischungsverhältnis mit dem Matrixgas hergestellt. Die Mischungsverhältnisse lagen zwischen 1:1:200 und 1:1:1000 bzw. bei 1:2:600. Beim Gemisch Aziridin-Aceton wurden auch Sandwichkomplexe hergestellt. Darunter versteht man Komplexe, die dadurch gebildet werden, daß die Mischungen der Einzelkomponenten nacheinander, schichtweise auf das gekühlte Fenster aufgesprüht werden, wobei sich die Komplexe erst durch Diffusion beim Tempern bilden. Da die Mischmethode bei diesem Komplex bessere Ergebnisse brachte als die Sandwichmethode, wurde bei allen anderen Komplexen nur die Mischmethode angewandt.

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Substanz-Stickstoff-Mischungen durch eine Kanüle auf den Träger aufgebracht, der auf ca. 13-15 K heruntergekühlt war. Der Träger bestand aus einem CsJ-Fenster von 2 mm Dicke und 20 mm Ø. Die Aufsprühgeschwindigkeit lag zwischen 0.37 μ mol sec^{-1} und 2.5 μ mol sec^{-1}. Sie wurde durch ein Ventil der Fa. Air Liquide geregelt. Die aufgesprühte Menge wurde durch Druckabnahme ermittelt, die an einem Druckmeßgerät der Fa. Wallace & Tiernan abgelesen wurde.
Die Schichtdicken der untersuchten Matrizen lagen zwischen 5 mbarl und 150 mbarl (entsprechend 220 μ mol und 6610 μmol).

Als Kryostat wurde ein Helium closed cycle System der Fa. Air Products verwendet.

Die Wellenzahlkalibrierung des Spektrometers erfolgte mit Hilfe der Rotations-Schwingungs-Banden von Standardgasen (40, 41).

FIR-Messungen

Alle FIR-Messungen wurden mit einem kommerziellen Fourier Spektrometer FIR 30 der Fa. Polytec im Bereich zwischen 20 cm^{-1} und 470 cm^{-1} in Transmission und Extinktion aufgenommen. Die Auflösung betrug 0.5 cm^{-1} bzw. 1 cm^{-1}.

Für die Messungen in der Gasphase wurde ein light pipe Zelle aus Aluminium von ca. 5.50 m Länge und etwa 16 mm Ø verwendet. Die Gasspektren wurden alle in Transmission aufgenommen, während bei den Matrixspektren der Träger so im Strahlengang stand, daß die Matrix zweimal durchstrahlt wurde.

Als Träger für die Matrix wurde eine polierte Platte aus Elektrolytkupfer von ca. 2mm Dicke verwendet.

Raman-Messungen

Es wurden nur Ramanspektren in der Gasphase aufgenommen, die als Zuordnungshilfe bei der Schwingungsanalyse dienen sollten. Die Spektren wurden mit dem Ramanspektrometer T800 der Fa.Coderg aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein AR-Ionenlaser Modell 170 der Fa. Spectra Physics. Die Erregerlinie hatte die Wellenlänge λ = 5145 Å. Die Spektren wurden im Bereich zwischen 50 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} parallel und senkrecht polarisiert aufgenommen.

Auswertung der Spektren

Bei der Interpretation der Spektren wurden Bandenkontur und Symmetrie der Moleküle berücksichtigt. Die Punktsymmetrie der Moleküle legt fest, wie sich die Normalschwingungen auf die zugehörigen Symmetrierassen verteilen. Den Symmetrierassen entsprechen A-, B- oder C-Bandenkonturen. Bei niederer Symmetrie treten häufig auch Mischkonturen auf.

Für die untersuchten Moleküle unterscheiden sich die drei reinen Bandenkonturen deutlich, so daß sie in einigen Fällen als Zuordnungshilfe herangezogen werden können. Nach Ueda, Shimanouchi (42) und Seth-Paul (43) lassen sich Bandenkonturen und PR-Separationen aus den Rotationskonstanten bzw. Trägheitsmomenten der Moleküle berechnen. Die Ergebnisse für die vier untersuchten Moleküle sollen bei der Diskussion der Spektren berücksichtigt werden. Soweit bekannt, wurden zur Interpretation auch Spektren der entsprechen-

den Moleküle, sowie ähnlicher Moleküle zu Rate gezogen. Allerdings mußte man beim Studium der Literatur feststellen, daß die veröffentlichten Spektreninterpretationen oft recht wiedersprüchlich waren.

Aceton besitzt C_{2v}-Symmetrie. Die untersuchten cyclischen Imine* gehören alle zur Symmetriegruppe C_s. Die niedere Molekülsymmetrie, sowie die starken durch die Ringe bedingten kinetischen Kopplungen erschwerten die Zuordnung einzelner Normalschwingungen zu den üblichen Gruppenschwingungen ganz erheblich und lassen sie z. T. auch fragwürdig erscheinen. Erschwerend wirkte sich auch die Größe der Moleküle (8-17 Atome, je nach Riggröße) auf die Spektreninterpretation aus. Trotzdem sind einige eindeutige Zuordnungen, vor allem bei den N-H und C-H Streckschwingungen und in geringerem Maße auch bei den CH_2-Deformationen (scissoring, twisting, wagging und rocking) möglich. Schwierigkeiten bereiteten vor allem die Gerüst-, Torsions- und Ringschwingungen, während die niederfrequenten Puckeringschwingungen wieder eindeutig zuzuordnen waren.

Schwingungsspektrum des Aziridins

Von den 18 Normalschwingungen des Aziridins gehören 10 zur Rasse A' und 8 zur Rasse A''. Alle Schwingungen sind IR und Raman aktiv. Eine Aussage über die Intensität der Banden ist aus gruppentheoretischen Überlegungen allein nicht möglich. Die Symmetrieebene enthält die b- und c-Hauptträgheitsachsen. Das bedeutet für die Rasse A' B-, C- oder (B/C)-Mischkontur. Für die Rasse A'' bleibt reine A-Kontur übrig. Abb. 4 zeigt das Übersichtsspektrum des Aziridins in der Gasphase.

Die aus den Rotationskonstanten berechneten PR-Separationen ergaben für die A- und B-Kontur einen Abstand $\Delta\nu_{PR}$ = 39.6 cm^{-1} und für die C-Kontur ein $\Delta\nu_{PR}$ = 51.5 cm^{-1}. Die QQ-Aufspaltung betrug $\Delta\nu_{QQ}$ = 8.23 cm^{-1}.

Bandenkontur und PR-Separation ermöglichten nur teilweise eine eindeutige Zuordnung der Banden zu den beiden Symmetrierassen, da nahe

---

* Die gesättigten cyclischen Amine werden in der Literatur häufig als Imine bezeichnet, obwohl sie eigentlich keine =N-H Gruppe mit einer Doppelbindung am Stickstoff enthalten.

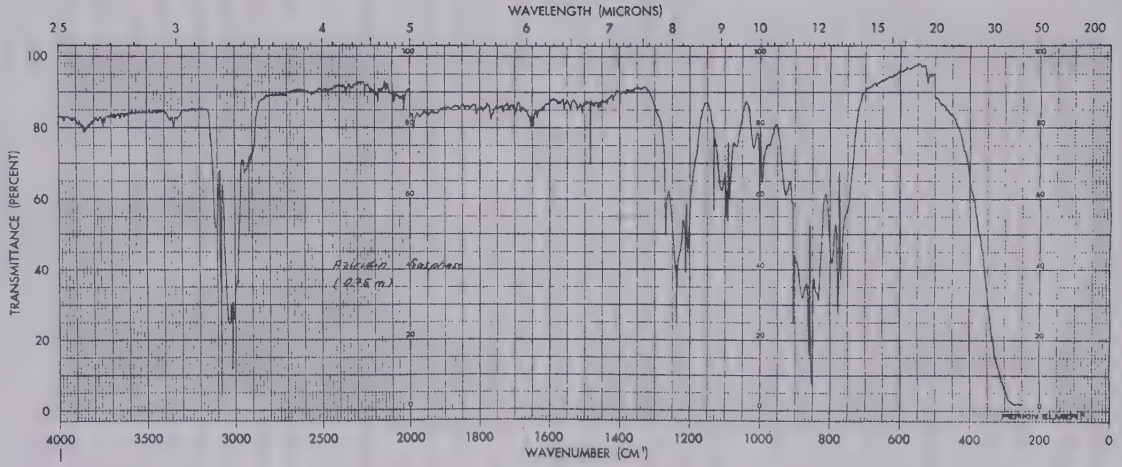


Abb. 4 Obersichtsspektrum des Aziridins in der Gasphase. Schichtdicke 0.75 m
Gleichgewichtsdampfdruck

beieinander liegende Absorptionen die Bandenkonturen durch Überlappung verfälschen und weil die B/C-Hybridbanden sehr leicht mit Banden verwechselt werden können, die A-Kontur haben.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurden die Linien an Hand der in den folgenden Abbildungen wiedergegebenen Feinaufnahmen den Symmetrierassen wie folgt zugeordnet.
Im oberen Frequenzbereich zwischen 3400 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} sollten die N-H- und C-H-Streckschwingungen liegen (44). Berücksichtigt man, daß durch die große Ringspannung des Dreiringes die N-H-Valenz zu kleinerer und die C-H-Valenz zu höherer Frequenz verschoben ist als bei offenkettigen Molekülen (20), kann man die in diesem Bereich auftretenden Linien folgenden Normalschwingungen zuordnen:
Die relativ schwache Bande bei 3347 cm^{-1} mit B/C Hybridkontur (Abb. 5) der N-H Valenzschwingung, die asymmetrischen C-H Valenzen für die A' und A'' der starken Absorption bei 3079 cm^{-1} und die symmetrischen C-H Valenzen für die Rasse A' bei 3015 cm^{-1} und für die A'' bei 3003 cm^{-1}. Die Bande bei 2920 cm^{-1} dürfte eine Oberschwingung der CH_2-Deformation sein (Abb. 6).
Die Absorptionen bei 1483 cm^{-1} und bei 1457 cm^{-1} sind den CH_2-Deformationen (scissoring) zuzuordnen (Abb. 7).
Im Bereich 1300 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} (Abb. 8-10) treten insgesamt 10 Absorptionen auf, deren Zuordnung zu den NH-Deformationen, zu den wagging, twisting und rocking Bewegungen der CH_2-Gruppen und zu den Ringschwingungen Schwierigkeiten bereitet. Für diesen Bereich findet man auch in der Literatur unterschiedliche Zuordnungen (45-50).

Auf Grund der Bandenkontur wurden die Linien wie in Tabelle 1 zusammengestellt den beiden Symmetrierassen A' und A'' zugeordnet. Endgültig war die Zuordnung dieser Absorptionslinien zu einzelnen Gruppenschwingungen erst durch Vergleich mit den Matrixspektren und mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse möglich. In der Tabelle sind der hier vorgeschlagenen Zuordnung die Spektreninterpretationen anderer Autoren gegenübergestellt. Die hier getroffene Zuordnung unterscheidet sich vor allem bei der NH-Deformation, der symmetrischen Ringschwingung und den CH_2-twisting und -wagging Bewegungen in der Rasse A'. In A'' sind nur NH-Deformation und Ringdeformation anders zugeordnet.

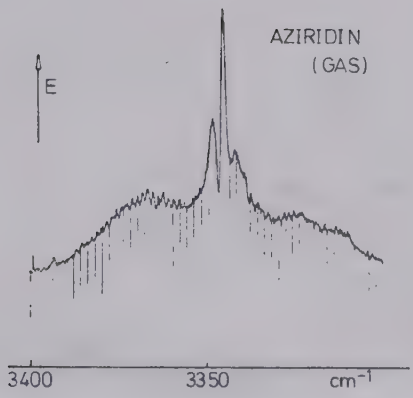


Abb. 5 Feinvermessung des NH-Valenzbereiches. Schichtdicke 5.25 m.

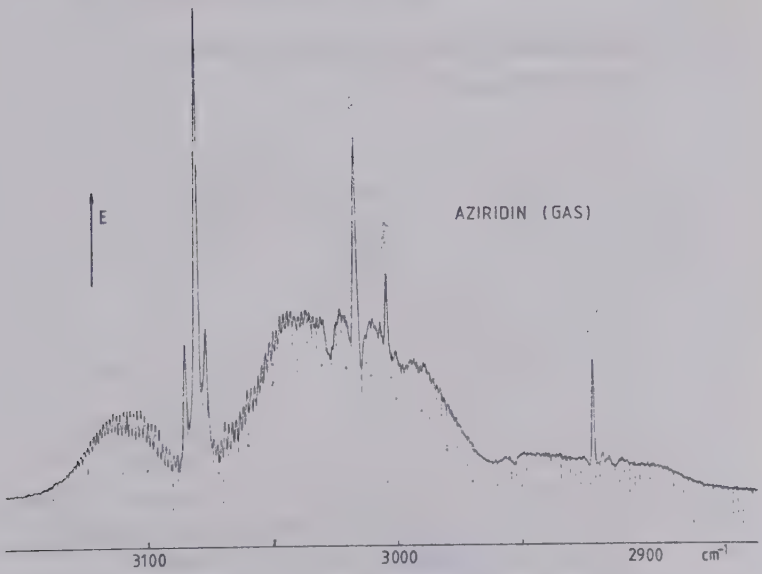


Abb. 6 Feinvermessung CH-Valenzbereich. Schichtdicke 0.75 m.

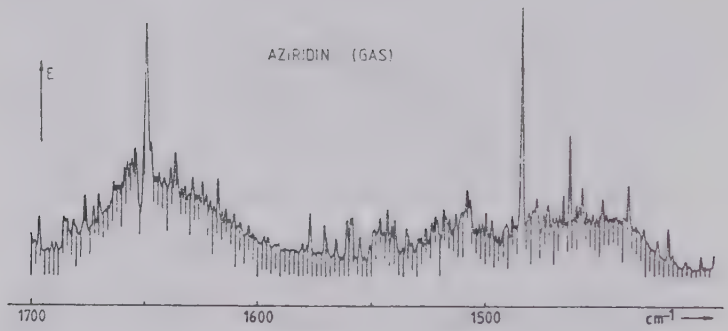


Abb. 7 Feinvermessung des CH_2 scissoring Bereiches.
Schichtdicke 11.25 m.

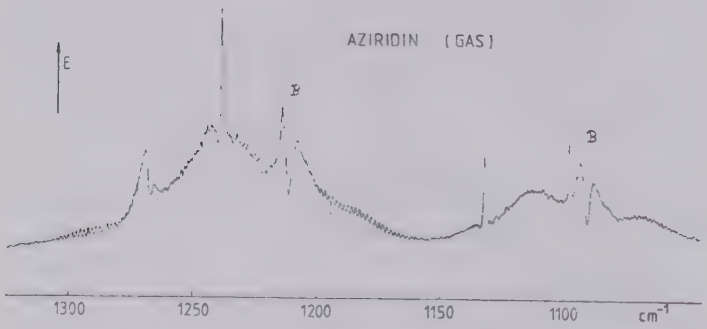


Abb. 8 Feinaufnahme des Deformations- und Ringschwingungsbereichs
(B-Kontur mit QQ-Separation deutlich zu erkennen)
Schichtdicke 0.75 m

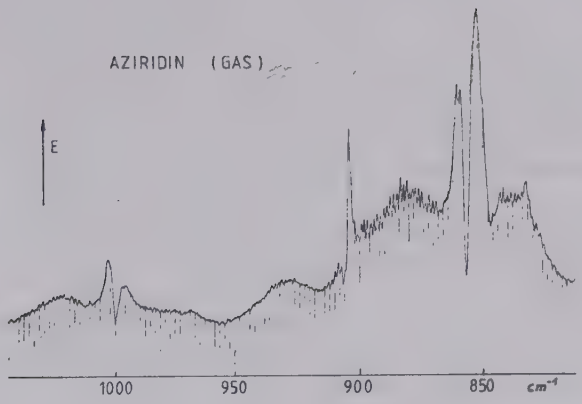


Abb. 9 Feinvermessung des Deformations- und Ringschwingungsbereiches. Schichtdicke 0.75 m.

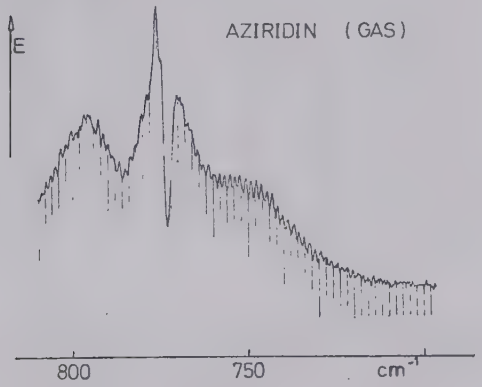


Abb. 10 Feinvermessung des Deformations- und Ringschwingungsbereiches. Schichtdicke 0.75 m.

In beiden Abbildungen sind die Bandenkonturen mit ihrer PR- und QQ-Separation deutlich zu erkennen.

Die Normalkoordinatenanalyse wurde in der bereits beschriebenen Weise durchgeführt. Die verwendeten Strukturdaten stammen aus MW- und EB-Untersuchungen (51). Betrachtet man die Beiträge der Eigenvektoren zu den verschiedenen Normalschwingungen, fällt auf, daß nur die NH- und die CH-Valenzschwingungen relativ gut von den anderen Schwingungen entkoppelt sind, während die NH- und CH-Deformationen sowie die Gerüstschwingungen sehr stark koppeln. Die Potentialenergieverteilung (PED) liefert dasselbe Ergebnis. Es scheint daher unmöglich, eine genaue Zuordnung der Deformations- und Ringschwingungen zu einzelnen Normalschwingungen zu treffen. Es ist höchstens eine Aussage darüber zu machen, welche Frequenz durch welche Symmetriekoordinate am meisten beeinflußt wird, d. h. welcher Gruppenschwingung diese Normalschwingung am nächsten kommt.

Tabelle 1

	(45)	(46)	(50)	(49)	(48)	(52)	ν_{Gas}	ν_{Matrix}
Rasse A'								
NH str.	3338	3346	3341	3338	3338	3338	3347	3353
CH str.	3015	3015	3015	3015	3015	3015	3015	3014
CH_2 sc.	1481	1483	1486	1481	1481	1481	1483	1479
Ring	1210	1210	1215	1210	1210	1210	998	1005
CH_2 wag.	1089	998	1103	1089	1089	1089	1268	1274
Ring	856	856	855	856	856	856	856	859
NH def.	997	1096	1209	997	997	997	1209	1213
CH str. as	3079	3079	3079	3079	3079	3079	3079	3079
CH_2 tw.	1095	1090	777	1131	1131	1131	1092	1090
CH_2 rock.	772	772	981	772	772	772	773	783
Rasse A''								
CH str.	3015	3003	3035	3015	3015	3015	3003	3003
CH_2 sc.	1462	1462	1466	1462	1462	1462	1457	1456
CH_2 wag.	1131	1131	--	1095	1095	1095	1096	--
Ring	903	1268	838	903	903	903	1131	1135
NH def.	1237	904	1654	1237	1237	1237	902	919
CH str. as	3079	3079	3079	3079	3079	3079	3079	3083
CH_2 tw.	1268	1237	1001	1268	1268	1268	1237	1245
CH_2 rock.	817	820	1237	817	817	817	792	--

Wie die Abbildungen der ungetemperten (Abb. 11) und der getemperten (Abb. 12) Matrixspektren des Aziridins zeigen, treten beim Tempern der Matrix einige Änderungen im Spektrum auf. Diese sollten sich vor allem im Bereich der NH-Valenzschwingung und bei den NH-Deformationsschwingungen nachweisen lassen, da Aziridin zu Selbstassoziatbildung neigt (53). Bei dieser Eigenassoziation bilden sich H-Brücken aus, die die NH-Streckschwingung zu niederer und die NH-Deformationen zu höheren Frequenzen verschieben sollten.
Die feinvermessenen Linien der Matrixspektren des Aziridins lassen die beim Tempern auftretenden Änderungen besser erkennen als die Obersichtsspektren.
Die Absorption der freien NH-Valenz bei 3353 cm^{-1} nimmt beim Tempern an Intensität ab, dafür wird der Bereich der Eigenassoziation (3260 cm^{-1} - 3230 cm^{-1}) intensiver und deutlich strukturiert, wie die folgende Abbildung dieses Frequenzbereiches zeigt.

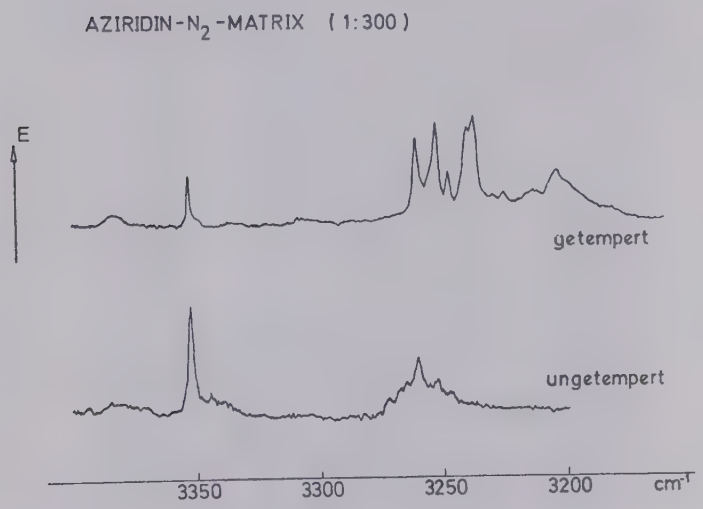


Abb. 13 Feinaufnahme des NH-Bereiches in einer N_2-Matrix
Dicke der Matrix: 1762.4 µmol. Getempert bei 25 K

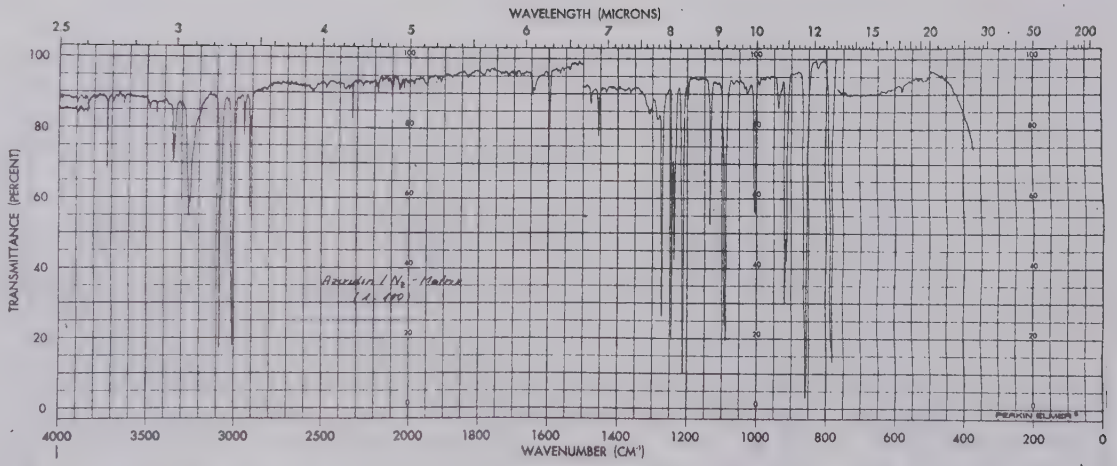


Abb. 11 Übersichtsspektrum des Aziridins in einer N_2-Matrix vor dem Tempern bei einer Schichtdicke von ca. 1055 µmol

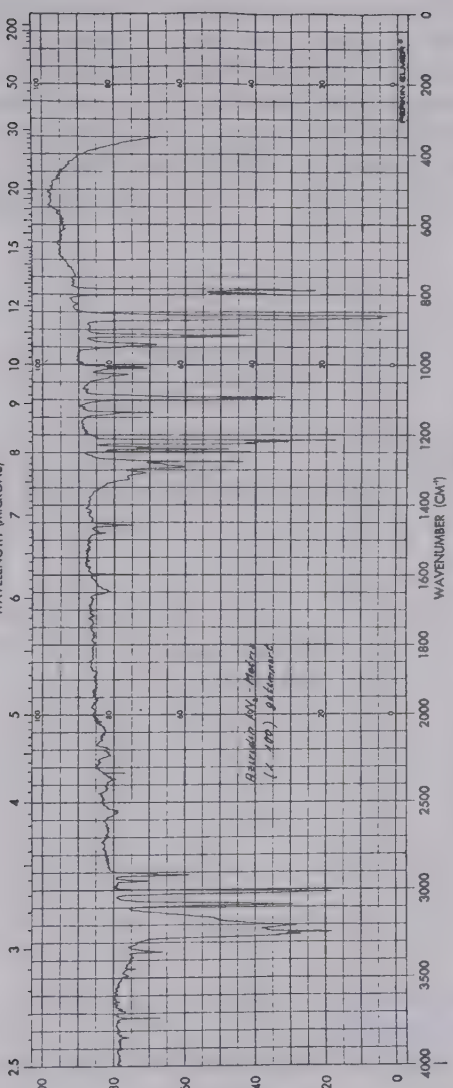


Abb. 12 Übersichtsspektrum des Aziridins in einer N_2-Matrix nach dem Tempern bei 25 K
Schichtdicke: ca.1055 µmol

Auch die Banden bei 1231 cm^{-1}, 859 cm^{-1} und 783 cm^{-1} werden beim Tempern kleiner. Dafür treten neue höherfrequente Absorptionen bei 1216 cm^{-1} und 1224 cm^{-1}, sowie bei 867 cm^{-1}, 863 cm^{-1} und 795 cm^{-1} mit Schultern bei 785 cm^{-1} und 787 cm^{-1} auf. Diese neuen Banden besitzen eine Halbwertsbreite von ca. 2 cm^{-1}, sind also kaum breiter als die ursprünglichen Linien mit etwa 1-2 cm^{-1} Halbwertsbreite, wie Abb. 14 zeigt.

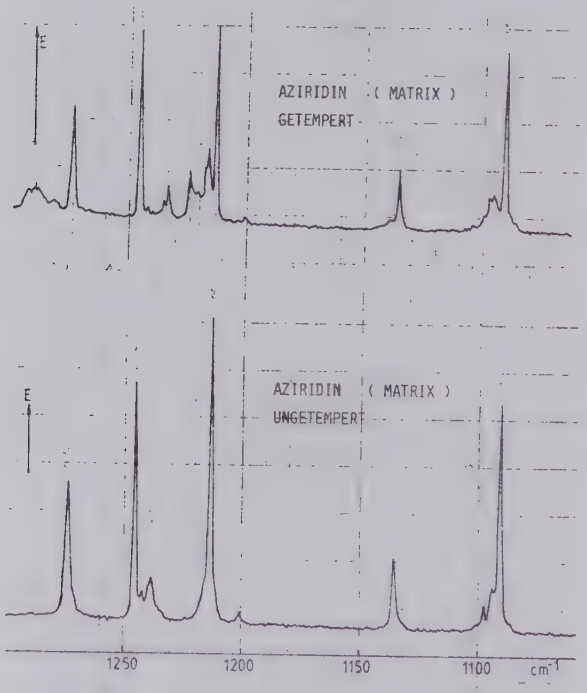


Abb. 14 Feinaufnahme des Deformationsbereiches in der Matrix getempert und ungetempert
Mischungsverhältnis 1:300; Schichtdicke: ca.1055 µmol

Breite, nach höheren Frequenzen verschobene neue Banden liegen bei 1290 cm^{-1} und 942 cm^{-1}. Die entsprechenden unverschobenen Linien haben die Frequenzen 1274 cm^{-1} und 919.5 cm^{-1}. Obwohl diese Banden größere Halbwertsbreiten besitzen als die unverschobenen, werden sie den NH-Deformationsschwingungen zugeordnet. Die Bandenverbreiterung läßt sich vermutlich auf Wechselwirkungen mit anderen Schwingungen zurückführen.

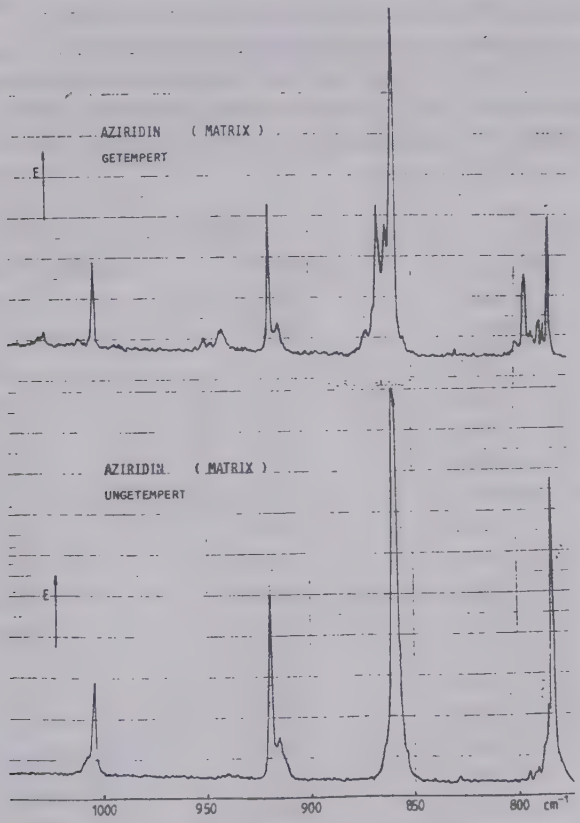


Abb. 15 Matrixspektrum des Aziridins vor und nach dem Tempern bei 25 K. Schichtdicke: ca. 1055 µmol

Die Normalkoordinatenanalyse liefert für die NH-Deformation in Rasse A'' die Zuordnung bei 919.5 cm^{-1}. Für die Rasse A' erhält man je nach Kraftfeld entweder 1213 cm^{-1} oder 1274 cm^{-1} als NH-Deformationsfrequenz.
Um eine gesicherte Aussage über die symmetrische NH-Deformationsschwingung treffen zu können, müßte unbedingt noch das am Stickstoff deuterierte Molekül in der Matrix untersucht werden, da sich bei der Deuterierung die NH-Deformation gegenüber der nicht deuterierten Bande in ihrer Frequenzlage verschieben sollte.

In der Gasphase wurden bereits IR-Messungen mit deuteriertem Aziridin durchgeführt (46). Nicht berücksichtigt wurde dabei, daß durch die Deuterierung die Hauptträgheitsachsen a und b vertauscht werden, wodurch man ein völlig anderes IR-Spektrum erhält. Die Banden der Rasse A' zeigen dann A- und C-Kontur und die der Rasse A'' reine B-Kontur.

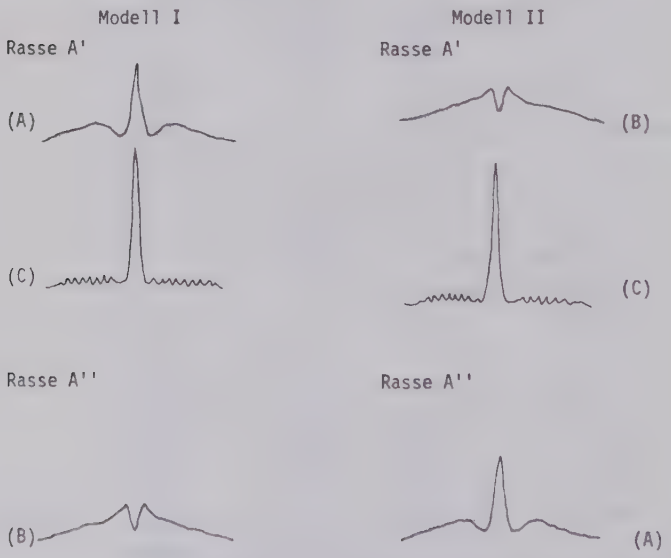


Abb. 16 Bandenkonturen (schematisch) für A-, B- und C-Kontur für zwei Modelle, wenn a- und b-Achsen vertauscht sind

Kraftfeld

Bei der Aufstellung der Kraftkonstantenmatrix F wurde zunächst von einem reinen Diagonalkraftfeld ausgegegangen. Die Ausgangskraftkonstanten wurden Arbeiten über Cyclopropan (54-63) entnommen. Mit diesen Kraftkonstanten konnte aber in den seltensten Fällen eine Anpssung erreicht werden, da die Abweichungen $\nu_{gem.} - \nu_{ber.}$ meistens viel zu groß waren. Meistens waren die Kraftfelder auch in Symmetrikoordinaten und ohne Redundanzen veröffentlicht, so daß sie nicht ohne weiteres einfach übernommen werden konnten.

Um allzu große Willkür zu vermeiden, wurden möglichst wenig Ausserdiagonalkraftkonstanten hinzugenommen.
Als Ergebnis der Anpassungsrechnung wurden zwei Kraftfelder für Aziridin ermittelt, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 2

Kraftkonstanten	Kraftfeld I	Kraftfeld II
f_{CN}	4.0075	4.9604
f_{CC}	4.0526	4.7727
f_{NH}	6.1946	6.1944
f_{CH}	5.0008	4.9999
f_{CNH}	0.6826	0.6862
f_{HCH}	0.3574	0.2103
f_{HCC}	0.6778	0.7555
f_{HCN}	0.7255	0.7094
f_{CNC}	2.5451	2.1618
f_{NCC}	1.8791	1.5139
$f_{CN/CN}$	-1.6328	-2.3136
$f_{CC/CN}$	0.3512	0.3769
$f_{CH/CN}$	-0.3848	-0.3756
$f_{CH/CC}$	-0.0451	-0.0393
$f_{CNH/CNH}$ (δ/δ)	-0.1703	-0.1619
$f_{HCC/HCN}$ $(\beta/\gamma)(\varepsilon/\vartheta)$	-0.4380	-0.4021
$f_{HCC/HCC}$ (ε/γ)	-0.2296	-0.1509
$f_{HCN/HCN}$ (β/ϑ)	0.1299	0.1393

Einheit für Valenzkraftkonstanten ist mdyn/Å und für Deformationskraftkonstanten mdyn Å.

Die Anpassung war in beiden Fällen gleich gut, lediglich die Zuordnung einiger Frequenzen zu Normalschwingungen unterschied sich. Bei welchen Frequenzen diese Unterschiede auftreten, ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 3

		Kraftfeld I	Kraftfeld II
Rasse A'	CH_2 wag.	1268 cm^{-1}	1209 cm^{-1}
	NH def.	1209 cm^{-1}	1268 cm^{-1}
Rasse A''	CH_2 wag.	1096 cm^{-1}	1237 cm^{-1}
	Ring def.	1131 cm^{-1}	1096 cm^{-1}
	CH_2 tw.	1237 cm^{-1}	1131 cm^{-1}

Die Definition der inneren Koordinaten wie sie bei der Normalkoordinatenanalyse verwendet wurden ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.

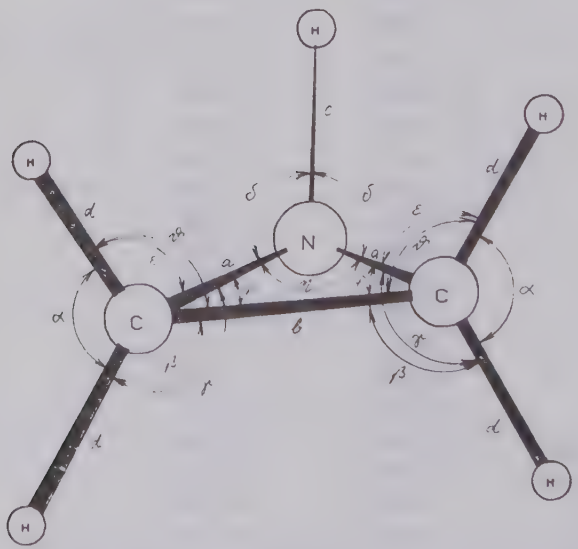


Abb. 16 Innere Koordinaten für Aziridin

Besondere Schwierigkeiten bei der Anpassung machten die Kraftkonstanten f_{CN} und f_{CC} des Gerüstes, sowie die beiden Kraftkonstanten f_{CNC} und f_{CCN} für die Innenwinkel, weil sie nur geringen Einfluß auf die Frequenzen haben und stark korreliert sind. Eine Folge dieser starken Korrelation sind die beiden großen Wechselwirkungskraftkonstanten $f_{CN/CN}$ und $f_{CN/CC}$. Alle anderen berechneten Kraftkonstanten bewegen sich in der "üblichen" zu erwartenden Größenordnung und geben die Bindungsverhältnisse relativ gut wieder.

Vergleicht man die hier ermittelten Kraftkonstanten mit dem kürzlich erschienenen Kraftfeld für N-Chlor- und N-Bromaziridin von Kalcher et al. (52), dann fällt der große Unterschied in der f_{CC}-Valenzkraftkonstante von f_{CC} = 1.991 mdyn/Å gegenüber f_{CC} = 4.053 (bzw. 4.773) mdyn/Å auf. Berücksichtigt man die Bindungsabstände im Ring und vergleicht mit Kraftkonstantenberechnungen für andere Dreiringe, dürfte der von Kalcher et al. angegebene Wert für die f_{CC}-Kraftkonstante viel zu klein sein. Auch die Erklärung, daß dieser niedere Wert allein auf die Kopplung der f_{CC}-Kraftkonstante mit den Kraftkonstanten für die Innenwinkel zurückzuführen ist, scheint fragwürdig zu sein, da auch in der vorliegenden Arbeit mit allen redundanten Koordinaten gerechnet wurde.

Für Aziridin wurden auch Kraftkonstantenberechnungen ohne redundante innere Koordinaten durchgeführt. Bei diesen Rechnungen liefen die Zahlenwerte für die f_{CC}- und f_{CN}-Kraftkonstanten immer sehr stark auseinander, d. h. , wenn die eine Kraftkonstante groß wurde, erhielt die andere einen kleinen Zahlenwert. Die so erhaltenen Kraftkonstanten waren immer entweder viel zu hoch oder viel zu nieder, waren also physikalisch wenig sinnvoll.

Vergleicht man die in dieser Arbeit ermittelten Kraftkonstanten für Aziridin mit Literaturdaten für derartige Moleküle, scheinen die beiden Kraftfelder relativ vernünftig zu sein. Die Bindungsverhältnisse werden gut beschrieben und die Kraftkonstanten zeigen beim Vergleich mit denen der anderen untersuchten Ringe einen vernünftigen Gang.

Interessant wäre die Überprüfung der beiden Kraftfelder durch Übertragung auf ähnliche, bereits untersuchte Dreiringe.

Schwingungsspektrum des Azetidins

Azetidin oder Trimethylenimin besteht aus 11 Atomen und hat somit 27 Normalschwingungen, die sich auf Grund der C_s-Symmetrie in 16 Normalschwingungen der Rasse A' und 11 der Rasse A'' ausreduzieren lassen. Nach den Auswahlregeln sind alle 27 Schwingungen IR und Raman aktiv. Die Symmetrieebene des Moleküls enthält die a- und c-Hauptträgheitsachsen. Daher besitzen die Banden der Rasse A' A- und C-Kontur. Für die Rasse A'' bleibt B-Kontur übrig. Sie ist relativ leicht am Fehlen eines starken Q-Zweiges zu erkennen. Die Zuordnung zu den beiden Symmetrierassen wird dadurch einfacher als beim Aziridin, wo B- und C-Kontur zu einer Symmetrierasse gehören.
Wie beim Aziridin konnten auch für Azetidin mit Hilfe der aus den Strukturdaten (64) berechneten Rotationskonstanten die PR- und QQ-Separationen berechnet werden. Man erhielt für die A- und B-Kontur eine Aufspaltung $\Delta\nu_{PR} = 30.2\ cm^{-1}$ und für die C-Bande ein $\Delta\nu_{PR} = 34.7\ cm^{-1}$. Die QQ-Separation für die B-Kontur beträgt $\Delta\nu_{QQ} = 6.56\ cm^{-1}$.
Auch beim Azetidin wurden Ramanmessungen in der Gasphase durchgeführt, die aber wegen der Instabilität des Moleküls nur bedingt als Zuordnungshilfe herangezogen werden konnten.

Ähnlich wie beim Aziridin ermöglichten Bandenkontur und PR-Separation nur teilweise eine eindeutige Zuordnung der Banden zu den Symmetrierassen,da auch hier Absorptionen so nahe beieinanderlagen, daß sich deren Konturen überlappten, wie aus dem Obersichtsspektrum der Gasphase (Abb. 17) zu ersehen ist.
Die Matrixspektren waren für die Zuordnung keine große Hilfe, da sich die Spektren der ungetemperten (Abb. 18) und der getemperten Matrix (Abb. 19) praktisch kaum unterscheiden.
Das deutet darauf hin, daß beim Azetidin in der Gasphase so gut wie keine Eigenassoziate vorliegen, was zur Folge hat, daß auch in der Matrix vorwiegend Monomere vorhanden sind.
Verglichen mit Aziridin ist die NH-Valenzschwingungsbande wesentlich schwächer.
Wie beim stark gespannten Dreiring dürften auch beim weniger gespannten Vierring die NH-Bande zu kleinerer und die CH-Valenz-

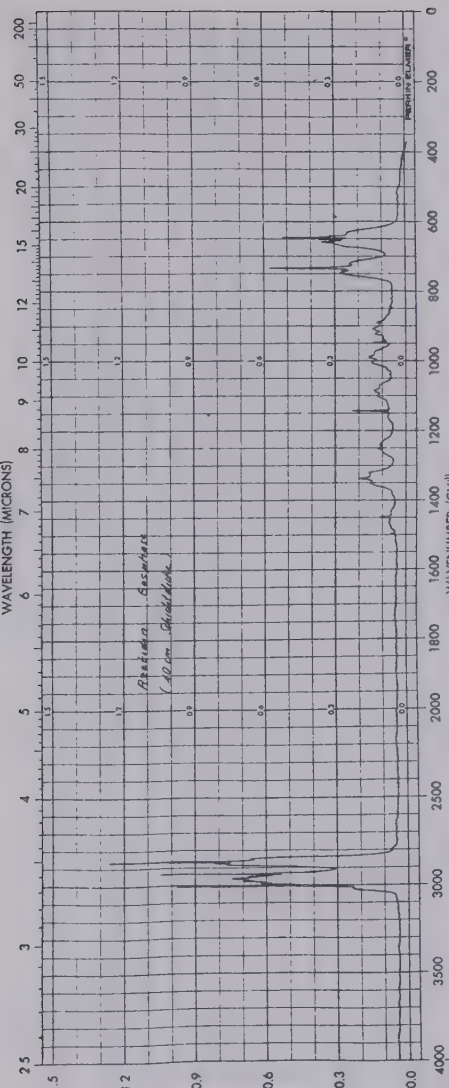


Abb. 17 Übersichtsspektrum des Azetidins in der Gasphase mit 10 cm Schichtdicke und Gleichgewichtsdampfdruck

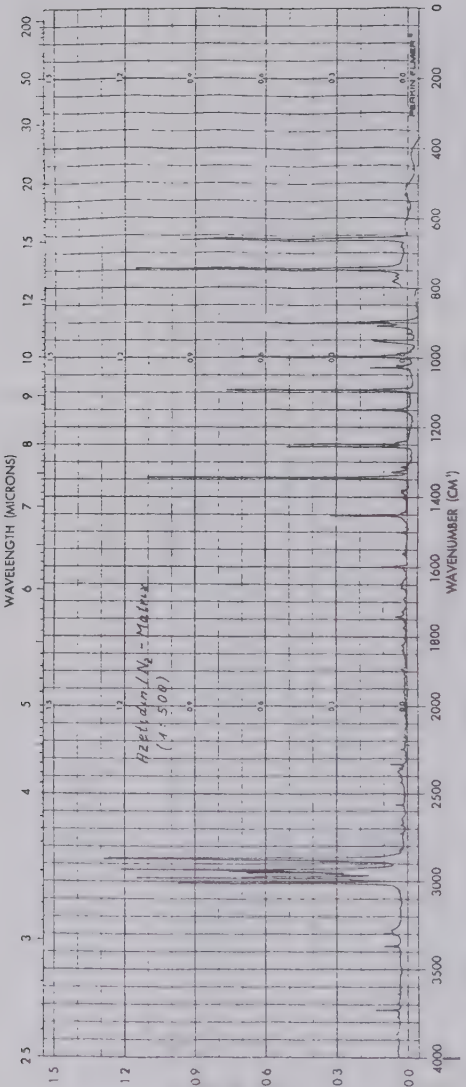


Abb. 18 Übersichtsspektrum des Azetidins in einer N_2-Matrix. Schichtdicke: 4065 µ mol

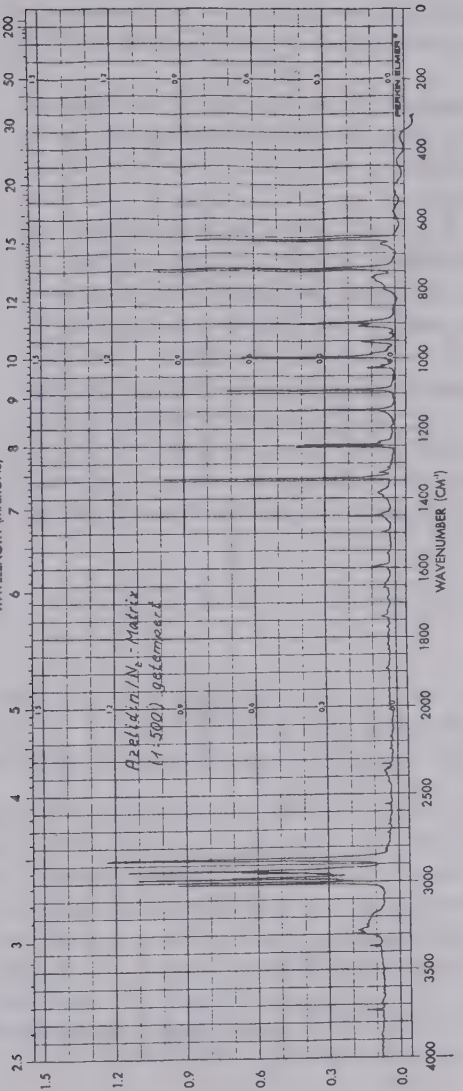


Abb. 19 Übersichtsspektrum des Azetidins nach dem Tempern bei 29 K.
Schichtdicke: 4065 µmol

schwingungen zu höheren Frequenzen verschoben werden, wenn man mit offenkettigen Molekülen vergleicht. Die Verschiebungen sollten wegen der geringeren Ringspannung weniger stark sein.

Die im oberen Frequenzbereich zwischen 3400 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} auftretenden Banden dürften den NH-Valenzschwingungen und den 6 CH-Streckschwingungen zugeordnet werden. Vier der 6 CH-Schwingungen gehören zur Rasse A' und zwei zur Rasse A''. Die schwache Absorption bei 3358.5 cm^{-1} dürfte die NH-Valenzschwingung sein, während die starken Absorptionen bei 3004 cm^{-1} und 2862.6 cm^{-1} den asymmetrischen bzw. symmetrischen CH-Valenzschwingungen der CH_2-Gruppe in der Symmetrieebene und die beiden schwächeren Banden bei 2975 cm^{-1} und 2947 cm^{-1} den asymmetrischen und symmetrischen CH-Streckschwingungen der Rasse A' zugeordnet werden dürften. Die Absorption bei 2960 cm^{-1} wird der asymmetrischen und die starke Linie bei 2934 cm^{-1} der symmetrischen CH-Valenzschwingung der Rasse A'' zugeschrieben. Die Abbildungen 20 und 21 zeigen diese Frequenzbereiche feinvermessen.

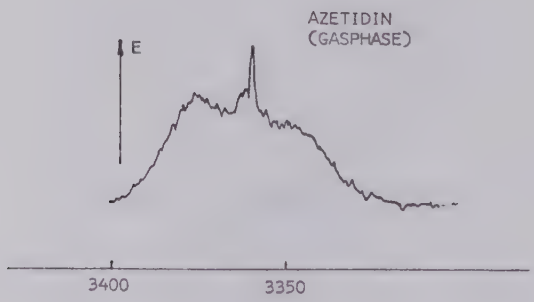


Abb. 20 Feinvermessung des NH-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke von 11.25 m und Gleichgewichtsdampfdruck

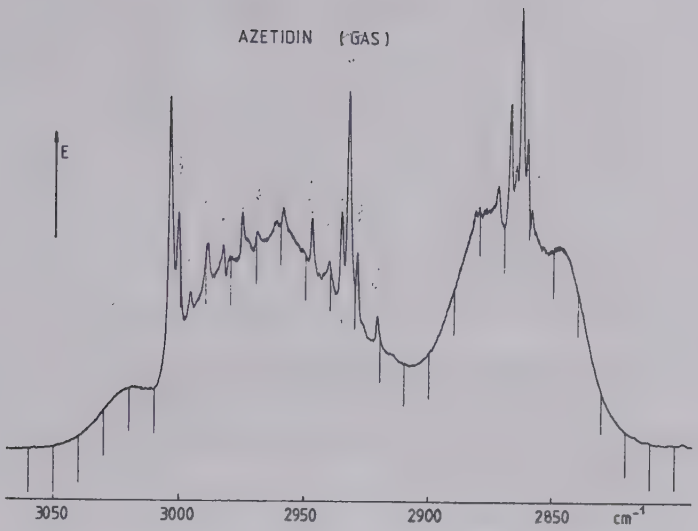


Abb. 21 Feinvermessung des CH-Bereiches bei einer Weglänge von 0.75 m

Die Absorptionen bei 1499 cm^{-1}, 1451.5 cm^{-1} und 1343.5 cm^{-1} sind den CH_2-scissoring Bewegungen zuzuordnen, und zwar die ersten beiden der Rasse A' und die dritte der Rasse A''.

Ähnlich wie beim Aziridin wird auch beim Azetidin die Interpretation des Spektrums im Bereich zwischen 1320 cm^{-1} und 600 cm^{-1} verhältnismäßig schwierig und z. T. auch fragwürdig, da die hier auftretenden Deformations- und Gerüstschwingungen mehr oder weniger stark miteinander gekoppelt sind. Oft ist die Bandenkontur bei schwachen oder nahe beieinanderliegenden Absorptionslinien sehr schwer zu erkennen, wie die Abbildungen der feinvermessenen Banden zeigen.

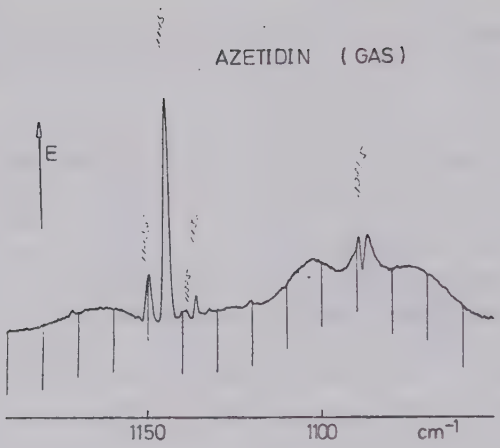


Abb. 22 Feinvermessung des CH_2 Deformationsbereiches bei einer Schichtdicke von 5.25 m

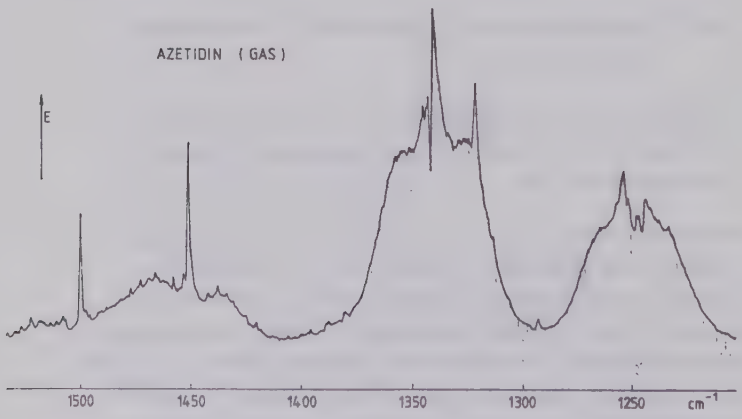


Abb. 23 Feinvermessung des Azetidins bei einer Schichtdicke von 5.25 m. QQ-Separation der B-Bande deutlich zu erkennen.

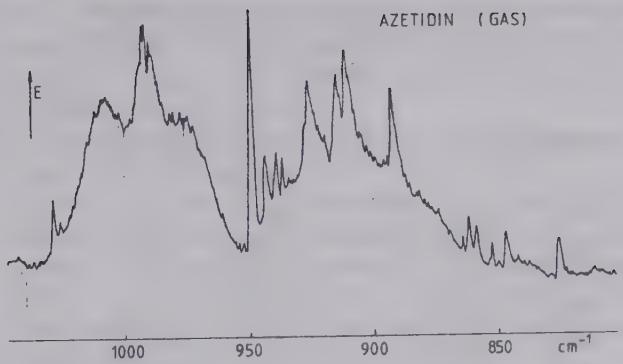


Abb. 24 Feinvermessung des Deformations- und Ringschwingungsbereiches bei einer Schichtdicke von 5.25 m.

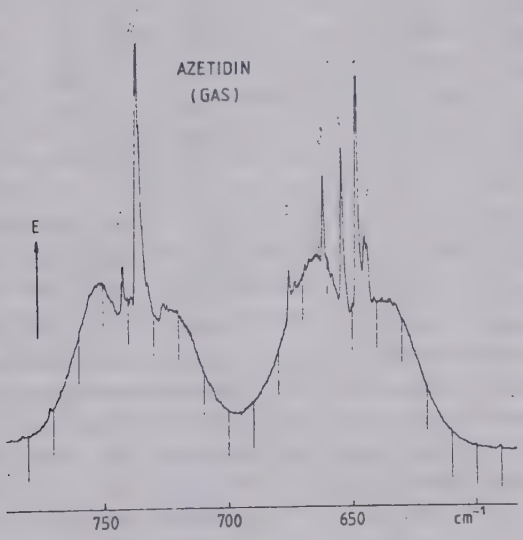


Abb. 25 Feinvermessung des Deformations- und Ringschwingungsbereiches bei einer Weglänge von 0.75 m

Wie die Absorptionslinien den beiden Symmetrierassen A' und A'' zugeordnet wurden, ist Tabelle 4 zu entnehmen. Je nach Kraftfeld unterscheiden sich die Zuordnungen bei den Deformationen.

Tabelle 4

		Kraftfeld I		Kraftfeld II	
	ν gem.	ν ber.		ν ber.	
A'	3359	3359	NH str.	3359	NH str.
	3004	2998.9	CH as.	3001.5	CH as.
	2975	2971.7	CH as.	2970.8	CH as.
	2947	2945.1	CH sym.	2946.6	CH sym.
	2862.6	2866.2	CH sym.	2871.4	CH sym.
	1499	1499.7	CH_2 sc.	1504.5	CH_2 sc.
	1450	1447.3	CH_2 sc.	1454.2	CH_2 sc.
	1320.5	1330.5	sc.+ rock.	1318	NH def.+ sc.
	1253	1241.2	Ring + rock.	1238.1	Ring + sc.
	1145	1148.6	NH def.+ tw.	1131.4	Ring + sc.
	1029	1018	CH_2 rock.	1024.9	CH_2 tw.
	949.8	947.8	NH def.+ rock.	953.4	CH_2 rock.
	892.2	903.7	NH def.+ rock.	891.4	CH_2 wag.
	736	746.9	CH_2 wag.	739.2	CH_2 rock.
	662.5	995.9	Ring	663.8	Ring
	200	203.9	tors.	204.7	tors.
A''	2960	2960.8	CH as.	2967	CH as.
	2934	2934	CH sym.	2935.7	CH sym.
	1340.8	1341.2	CH_2 sc.	1352.8	CH_2 sc.
	1245	1245.4	NH def.	1236.4	NH def.+sc.+wag.
	1137	1140.9	CH_2 rock.	1144.9	sc.+ wag.+ wag.
	1088.5	1082.6	Ring	1080.6	NH def.+wag.+wag.
	990.2	990.1	CH_2 tw.	994.3	CH_2 tw.
	938	931.7	tw.+ wag.	937.8	tw.+ rock.
	912	901	CH_2 tw.	888	Ring
	--	746.6	Ring	845.2	CH_2 rock.
	650	654.6	CH_2 wag.	649.3	Ring

Frequenzangaben erfolgen bei allen Molekülen in cm^{-1} .

Die Absorptionen wurden an Hand der Normalkoordinatenanalyse zu den einzelnen Gruppenschwingungen zugeordnet. Die Normalkoordinatenanalyse erfolgte in der bereits beschriebenen Weise. Die dafür verwendeten Strukturdaten stammen aus einer EB-Arbeit von Mastryukov et al. (64).
Auch beim Azetidin sind nur die NH- und CH-Valenzschwingungen nahezu vollständig entkoppelt.
Die NH- und CH-Deformationsschwingungen (vor allem die CH_2-wagging und CH_2-scissoring Bewegungen) koppeln z. T. so stark, daß Zuordnungsversuche von Normalschwingungen zu Gruppenschwingungen fragwürdig werden. Allerdings erlaubt der Vergleich mit Spektren ähnlicher Moleküle (65-67) eine grobe Zuordnung der Gruppenschwingungen zu bestimmten Frequenzen.
Die Normalkoordinatenanalyse ergibt, daß z. B. die NH-Deformationsschwingung der Rasse A' unter Berücksichtigung der Eigenvektormatrix und mittels der Potentialenergieverteilung (PED) der Absorptionslinie bei 1320 cm^{-1} zugeordnet werden kann, obwohl die CH_2-scissoring relativ stark an dieser Schwingung beteiligt ist. In der Rasse A'' ist eine solche Zuordnung nicht möglich, da die Banden bei 1245 cm^{-1} und 1088.5 cm^{-1} gleich stark von der NH-Deformationsschwingung und den CH_2-wagging und -scissoring Bewegungen beeinflußt werden. Da die CH_2-wagging im Frequenzbereich zwischen 1350 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} erwartet wird (70,71), ordnet man die Bande bei 1245 cm^{-1} einer CH_2-wagging Schwingung zu und die bei 1088.5 cm^{-1} der NH-Deformationsschwingung. Diese Zuordnung gilt für Kraftfeld II. Beim Kraftfeld I liefert die Normalkoordinatenanalyse eine andere Zuordnung für die NH-Deformationsschwingungen.

Leider läßt sich aus den Matrixspektren des Azetidins in diesem Frequenzbereich keine zusätzliche Information gewinnen, wie die Abbildungen der Feinaufnahmen (Abb 26-29) zeigen, da sich beim Tempern der Matrix die Absorptionslinien nur in ihrer Intensität ändern. Neue Banden oder verschobene Linien lassen sich im Spektrum nicht nachweisen.

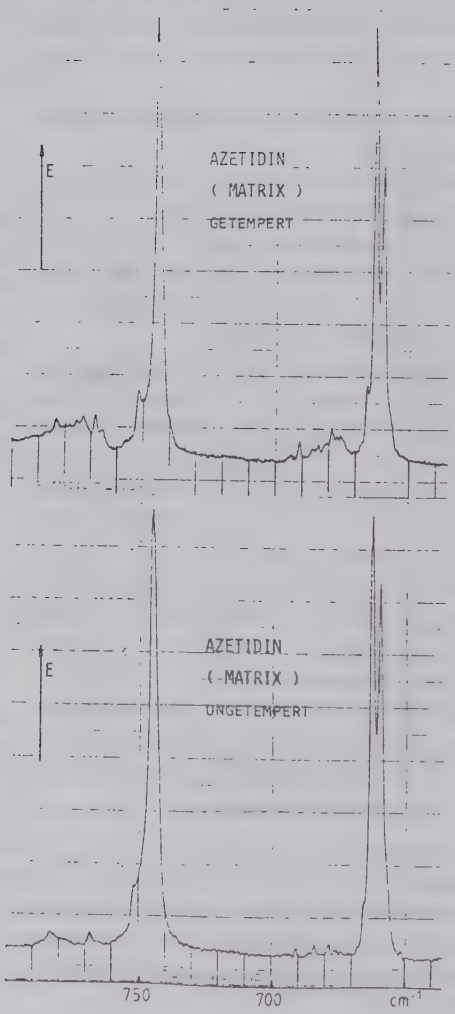


Abb. 26 Feinvermessung des Matrixspektrums bei einer Schichtdicke von 3965 µmol im Mischungsverhältnis 1:500

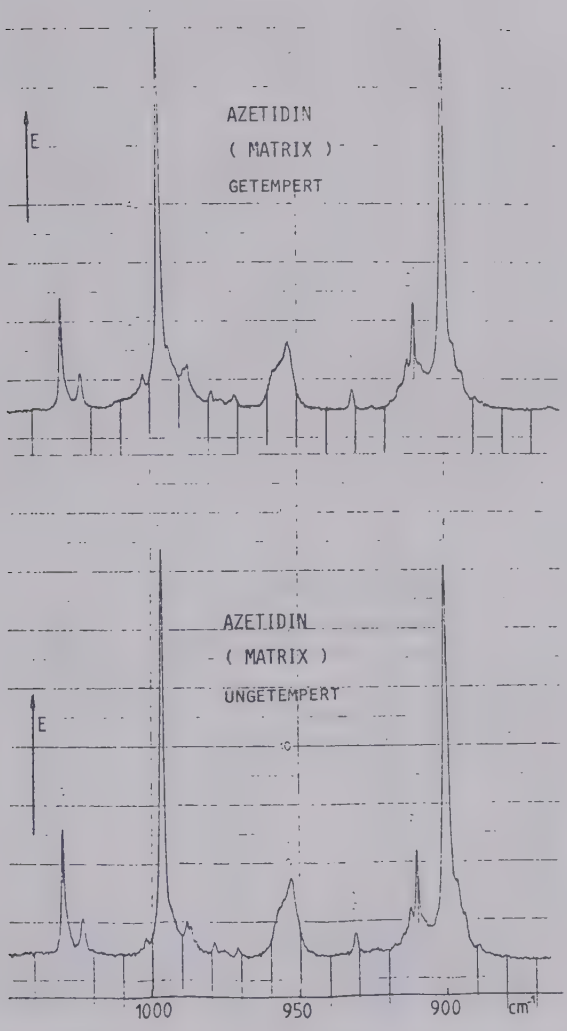


Abb. 27 Feinaufnahme des Matrixspektrums im Mischungsverhältnis 1:500 bei einer Schichtdicke von 3965 µmol

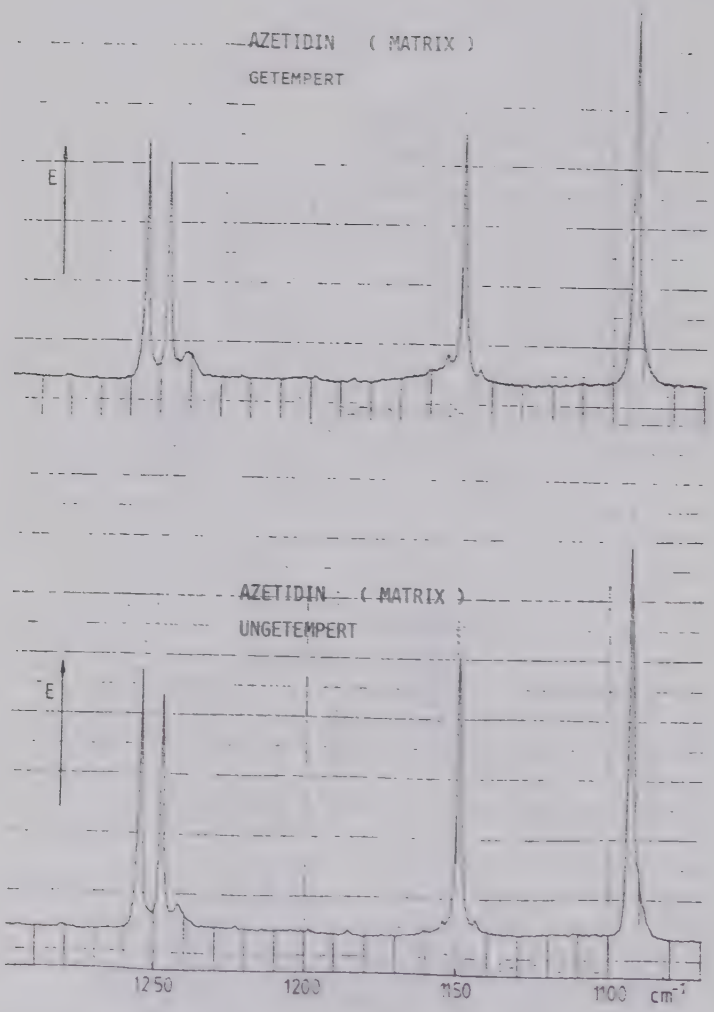


Abb. 28 Matrixspektrum Feinaufnahme bei einer Schichtdicke von 3965 µmol im Mischungsverhältnis 1:500

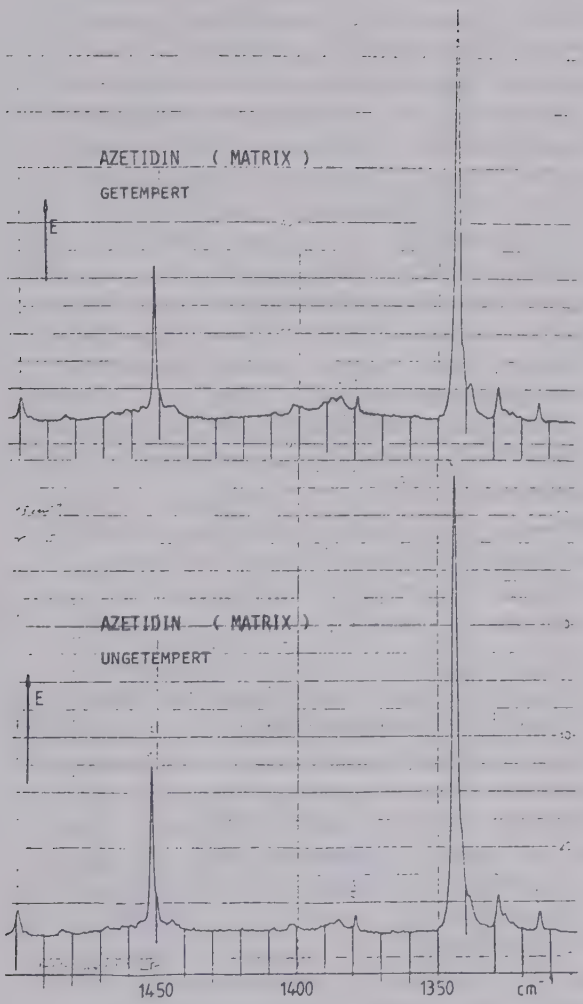


Abb. 29 Matrixspektrum des Azetidins im Mischungsverhältnis 1:500, mit einer Schichtdicke von 3965 µmol

Die zweite CH_2-wagging Schwingung der Rasse A'' liegt bei 1137 cm^{-1}, die beiden CH_2-twisting Bewegungen werden den Banden bei 990.2 cm^{-1} und 938 cm^{-1} zugeordnet. Die rocking als niederfrequenteste CH_2-Absorption liegt bei 860 cm^{-1}. Für die beiden Ringschwingungen bleiben die Banden bei 912 cm^{-1} und 650 cm^{-1}. Das scheint im Vergleich mit anderen, ähnlichen Molekülen relativ niederfrequent zu sein. Die restlichen vier Gruppenschwingungen der Rasse A'' werden wie folgt zugeordnet: die CH_2-twisting bei 1029 cm^{-1}, die CH_2-wagging bei 892.2 cm^{-1} und die beiden CH_2-rocking Schwingungen bei 949.9 cm^{-1} und 736 cm^{-1}. Die Gerüstschwingungen der Rasse A' liegen bei 1253 cm^{-1}, 1145 cm^{-1} und 662.5 cm^{-1}.
Als niederste Schwingung des Moleküls findet man in der Rasse A' eine breite Absorption bei ca. 200 cm^{-1}, deren Frequenzlage aus dem FIR-Spektrum (Abb.32) ermittelt wurde und die als Ringpuckeringschwingung interpretiert wird.
Wie sich die Zuordnung ändert, wenn man mit einem anderen Kraftfeld rechnet (Kraftfeld I), ist Tabelle 4 zu entnehmen.

Die hier getroffene Zuordnung der Gruppenschwingungen zu einzelnen Normalschwingungen deckt sich nur zum Teil mit den in der Literatur veröffnetlichten Zuordnungsvorschlägen für ähnliche Moleküle wie z. B. Cyclobutan (66-68), Trimethylenoxid (65) oder Trimethylensulfid (69), die untereinander uneinheitlich sind.

Die beiden IR-Untersuchungen über Azetidin von Leary und Topsom (72) sowie Lippert und Prigge (69), von denen die erstere nur eine unvollständige Interpretation des Spektrums liefert, stimmen mit der in dieser Arbeit auf Grund der Normalkoordinatenanalyse getroffenen Zuordnung nur bedingt überein.
Die Hauptunterschiede liegen in der Zuordnung der Gerüst-, der NH-Deformations- und einiger CH_2-Gruppenschwingungen. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für Trimethylenoxid, -sulfid und -imin der in dieser Arbeit getroffenen Zuordnung für das Kraftfeld II gegenübergestellt. An Hand der Korrelationstabelle wurden C_s-Symmetriegruppe für Azetidin und C_{2v}-Symmetriegruppe für Trimethylenoxid und -sulfid so korreliert, daß in der folgenden Tabelle nur die Rassen A' und A'' auftreten.

Tabelle 5

		(69) Sulfid	(65) Oxid	(69) Imin	$\nu_{gem.}$ Gas Imin	$\nu_{gem.}$ Matrix Imin
A'	NH str.			3362	3359	3365
	CH str.	2947	2959	2959	2947	2947.5
	CH str.	2916	2930	2933	2862	2870
	CH_2 sc.	1460	1473	1469	1499	1499
	CH_2 sc.	1446	1461	1450	1450	1451.5
	CH_2 wag.	1224	1342	1253	892	900.5
	Ring	933	1134	1028	1253	1255
	Ring	698	1018	913	1145	1149
	Ring	527	908	892	662.5	662
	NH def.			735	1320.5	1314
	CH str.	2995	3007	3003	3004	3008
	CH str.	2971	2940	2989	2975	2978
	CH_2 tw.	1181	1225	1145	1029	1030
	CH_2 rock.	974	1142	950	949.8	953
	CH_2 rock	846	836	825	736	745
	Tors.	(74)	(150)		200	220
A''	CH str.	2980	(3000)	2989	2960	2959.5
	CH str.	2967	2966	2959	2934	2931
	CH_2 sc.	1451	1508	1495	1340.8	1343.5
	CH_2 wag.	1280	1458	1341	1245	1247
	CH_2 tw.	1272	(1263)	1242	990.2	997
	CH_2 tw.	1157	(1187)	1199	938	931
	CH_2 rock.	875	(994)	925	860	864
	CH_2 wag.	1166	1363	1137	1137	
	Ring	962	1228	1088	912	910
	Ring	670	936	990	650	659
	NH def.				1088	1092

Um zu einer eindeutigeren Zuordnung, speziell der NH-Deformationsschwingungen, zu kommen, sollte der am Stickstoff deuterierte Ring in der Gasphase und in der Matrix spektroskopisch untersucht werden, da sich die NH-Deformationen in ihrer spektralen Lage ändern sollten.

Das Matrixspektrum des Azetidins liefert nur im NH-Valenzbereich eine zusätzliche Aussage zum Gasspektrum. Neben der freien NH-Valenz bei 3365 cm^{-1} treten zusätzliche, zu niederen Wellenzahlen verschobene, breite Banden bei 3294 cm^{-1} und 3273 cm^{-1} auf, die sich beim Tempern ändern. Die Absorption bei 3365 cm^{-1} wird schwächer, die beiden anderen Banden gewinnen an Intensität. Dem 1:1 Selbstassoziat wird die Absorptionslinie bei 3294 cm^{-1} zugeordnet. Die folgende Abbildung zeigt den NH-Bereich vor und nach dem Tempern

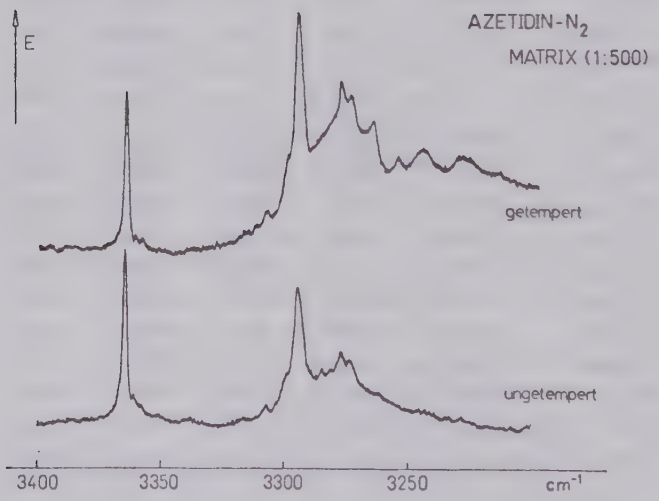


Abb. 30 Matrixspektrum des Azetidins im Mischungsverhältnis 1:500. Ordinate 5-fach gespreizt

Kraftfeld

Bei der Aufstellung der Kraftkonstantenmatrix wurde wieder von einem reinen Diagonalkraftfeld ausgegangen. Als Startwerte dienten die von Zürcher (65) für Trimethylenoxid berechneten Kraftkonstanten. Zur Vermeidung allzu großer Willkür wurden möglichst wenig Außerdiagonalkraftkonstanten eingeführt. Nach Möglichkeit wurden dieselben Wechselwirkungskraftkonstanten berücksichtigt wie beim Aziridin, damit die Kraftfelder gut miteinander verglichen werden konnten.
Die Anpassungsrechnung lieferte zwei Kraftfelder, die beide das Spektrum sehr gut beschrieben. Der mittlere Fehler betrug für die Rasse A' 5.1 cm^{-1} bzw. 4.3 cm^{-1} und für die Rasse A'' 4.1 cm^{-1} bzw. 8.6 cm^{-1}.
In der Zuordnung einiger Frequenzen zu Normalschwingungen treten dabei Unterschiede im Deformationsschwingungsbereich auf.
Tabelle 6 gibt die beiden Kraftfelder wieder.
Die Kraftkonstanten für das Ringgerüst, also für die CC- und CN-Bindungen sowie die CNC-, CCC- und NCC-Innenwinkel, ließen sich nur sehr schwer anpassen, da ihre Beiträge in der Jakobimatrix sehr klein und damit ihre Fehler entsprechend groß sind.- In der Jakobimatrix stehen die Ableitungen der Frequenzen nach den Kraftkonstanten.- Als Folge davon erhält man sehr große Ausserdiagonalelemente für die Wechselwirkungskraftkonstanten $f_{CN/CN}$, $f_{CN/CC}$ und $f_{CC/CC}$. Ansonsten bewegen sich alle hier berechneten Kraftkonstanten in der zu erwartenden Größenordnung und geben die Bindungsverhältnisse einigermaßen richtig wieder.

Ein Vergleich des hier ermittelten Kraftfeldes mit dem von Cyvin und Gebhardt (68) veröffentlichten Symmetriekraftfeld für Cyclobutan ist leider nicht möglich, da sich Symmetriekraftkonstanten wegen der redundanten Koordinaten nicht eindeutig in Valenzkraftkonstanten umrechnen lassen.

Tabelle 6

Kraftkonstanten		Kraftfeld I	Kraftfeld II
f_{CN}		4.388	4.8582
f_{CC}		4.2485	4.6235
f_{NH}		6.2308	6.229
f_{CH}		4.699	4.6872
f_{CH}		4.7597	4.7896
f_{CNH}		0.6772	0.7821
f_{HCH}	(α_1)	0.3661	0.3136
f_{HCC}		0.5128	0.6486
f_{HCN}		0.5354	0.4984
f_{HCH}	(α_2)	0.4637	0.4528
f_{HCC}		0.5918	0.4487
f_{CNC}		1.6426	1.5224
f_{NCC}		0.8662	0.9241
f_{CCC}		1.1315	1.2928
$f_{tor.}$		0.04397	0.04396
$f_{tor.}$		0.04598	0.04598
$f_{CN/CC}$		-0.556	1.0575
$f_{CN/CN}$		1.6183	1.4872
$f_{CC/CC}$		0.3533	1.6562
$f_{CH/CN}$		-0.0892	-0.0425
$f_{CH/CC}$		-0.6147	-0.6141
$f_{CH/CC}$		0.9666	1.1927
$f_{CNH/CNH}$	(δ/δ)	0.0332	0.2381
$f_{HCN/HCC}$	(β/γ)	0.0029	-0.1089
$f_{HCC/HCC}$	(ρ/ρ_1) (ρ_1/ρ_1)	0.1391	-0.0725
$f_{HCN/HCN}$	(γ/ε)	-0.1167	-0.0433
$f_{HCC/HCC}$	(ρ/ϑ)	-0.0833	0.0162
$f_{HCC/HCC}$	(ρ_1/ρ_2)	-0.1706	0.0289

Die Einheiten für die Valenzkraftkonstanten sind mdyn / Å, für die Winkelkraftkonstanten mdyn Å, für die Valenz-Valenz-Wechselwirkungen mdyn / Å und für die Winkel-Winkel-Wechselwirkungskraftkonstanten mdyn Å. Diese Einheiten gelten auch für die noch folgenden Kraftkonstantentabellen.

Die Definition der bei der Normalkoordinatenanalyse verwendeten inneren Koordinaten zeigt die folgende Abbildung.

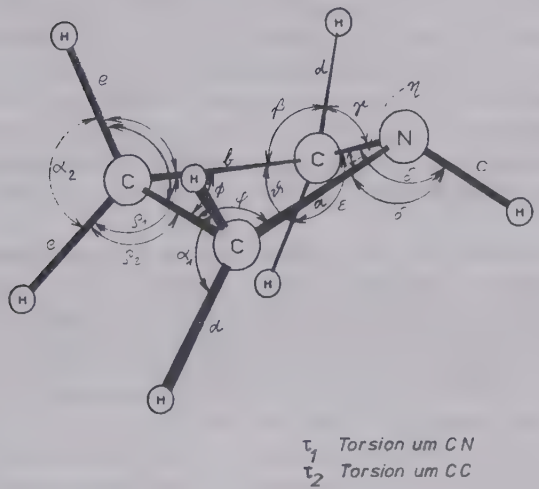


Abb. 31 Definition der inneren Koordinaten

Im Gegensatz zum IR-Bereich ist der niederfrequente Frequenzbereich (450 cm^{-1} - 30 cm^{-1}) der Ringpuckering Schwingung des Azetidins sowohl Raman spektroskopisch als auch mit Hilfe des FIR in der Gasphase experimentell relativ eingehend untersucht (73-75). Auch theoretisch wurde Azetidin von verschiedenen Arbeitsgruppen genauer behandelt (76-79), da der Puckeringwinkel im Azetidin (Winkel aus der Ringebene), verglichen mit anderen Vierringen nach der Elektronenbeugungsuntersuchung (64) einen sehr hohen Wert von $\rho = 33°$ erhält.
In Tabelle 7 sind einige Werte von ρ für verschiedene Vierringmoleküle angegeben (ρ ist der Puckeringwinkel).

Tabelle 7

Verbindung	$\rho_{exp.}$	$\rho_{ber.}$	Lit.
Trimethylensulfoxid	34.9°	32.8°	(80)
Cyclobutan	26.0°	24.1°	(77)
Azetidin	33.1°	14.7°	(77)
Oxetan	0.0°	0.0°	(77)
Thietan	26.0°	13.3°	(77)
1,3-Diazetidin		14.3°	(77)
1,3-Dioxetan		0.0°	(77)
1,3-Dithietan		0.0°	(77)
1,2-Dimethyl-1,2-diazetidin	24.3°		(81)

Da die Ergebnisse der hier zitierten Arbeiten auf keinen gemeinsamen Nenner zu bringen waren, wurden im FIR-Bereich Gas- und Matrixmessungen durchgeführt. Die FIR-Gasaufnahmen stimmen sehr gut mit den von Robiette et al. (75) veröffentlichten Ergebnissen überein. Abbildung 32 zeigt das Gasspektrum.

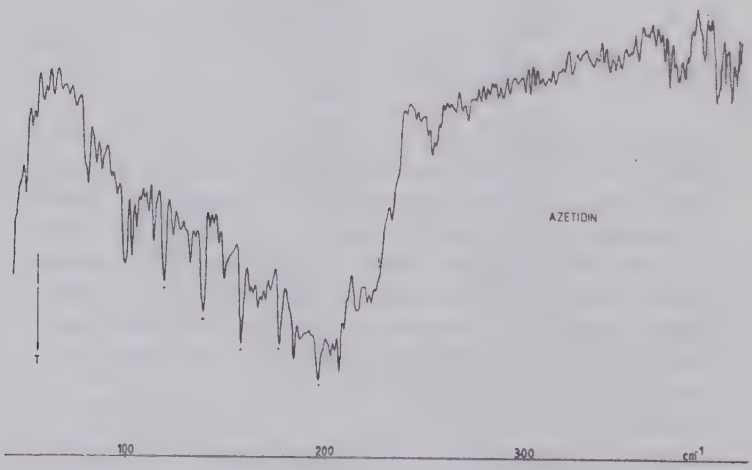


Abb. 32 FIR-Spektrum des Azetidins mit einer Auflösung von $\Delta\nu = 2\ cm^{-1}$ und einer Weglänge von 5.50 m.

Um eine eindeutige Aussage über das Potential und damit auch über den Puckeringwinkel machen zu können, wurden gleichzeitig Mikrowellenuntersuchungen (82) an diesem Molekül durchgeführt. Diese Arbeit steht kurz vor dem Abschluß und soll an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. Parallel zu den MW-Messungen wurden Elektronenbeugungsexperimente am Azetidin durchgeführt (83), um den Puckeringwinkel nochmals zu bestimmen. Von diesen beiden Untersuchungsmethoden wurde eine Verfeinerung der Struktur erwartet, was auch für die Normalkoordinatenanalyse von Bedeutung wäre, da die Kraftkonstanten verhältnismäßig stark strukturabhängig sind, wie bei Pyrrolidin noch gezeigt werden soll.

Schwingungsspektrum des Pyrrolidins

Pyrrolidin, ein gesättigter fünfgliedriger Stickstoffheterocyclus, besteht aus 14 Atomen und besitzt 36 Normalschwingungen. Nimmt man für dieses Molekül C_s-Symmetrie an, dann gehören von den 36 Grundschwingungen 19 zur Rasse A' und 17 zur Rasse A''. Nach den Auswahlregeln sind alle Linien IR und Raman aktiv. Neue EB-Untersuchungen von Oberhammer, Pfafferott (84) ergaben, daß für dieses Molekül auch C_1-Symmetrie diskutiert werden muß, da die EB-Anpassung mit dieser Symmetrie ebenfalls sehr gut ist. In der vorliegenden Arbeit wird C_s-Symmetrie zu Grunde gelegt.

Die Symmetrieebene geht durch die NH-Bindung und enthält die b- und c-Hauptträgheitsachsen, was für die Rasse A' B- und C-Kontur der Banden bzw. eine B/C-Mischkontur bedeutet. Für die Rasse A'' bleibt dann A-Kontur übrig. Bei der Zuordnung der einzelnen Absorptionslinien zu den Symmetrierassen an Hand der Bandenkontur treten dieselben Probleme auf wie beim Aziridin. Die Konturen sind relativ schwer zu erkennen, da die Linien z. T. ziemlich breit und intensitätsschwach sind. Nahe beieinanderliegende Banden überlappen teilweise stark und können nicht aufgelöst werden.

Aus den von Khoan et al. (85) in Analogie zu Cyclopentan für Pyrrolidin angenommenen Strukturdaten wurden mit Hilfe des Programmes MODEL (29) Rotationskonstanten und kartesiche Koordinaten berechnet. Diese Strukturdaten wurden verwendet, da die neuen EB-

Daten erst kurz vor Abschluß der Normalkoordinatenanalyse zur Verfügung standen. Mit den aus den Modellrechnungen erhaltenen Rotationskonstanten konnten die PR- und QQ-Separationen der Bandenkonturen berechnet werden. Für die A- und B-Kontur erhielt man ein $\Delta \nu_{PR} = 20.2\ cm^{-1}$ und für die C-Kontur ein $\Delta \nu_{PR} = 27.6\ cm^{-1}$. Die QQ-Separation für die B-Bande beträgt $\Delta \nu_{QQ} = 4.6\ cm^{-1}$.

Vergleicht man das Obersichtsspektrum des Pyrrolidins in der Gasphase (Abb. 33) mit den Obersichtsaufnahmen des Fünfringes in der ungetemperten (Abb. 34) und getemperten Stickstoffmatrix (Abb. 35), dann stellt man fest, daß sich die Spektren in einigen Frequenzbereichen deutlich unterscheiden.
Für die Normalkoordinatenanalyse wurden nur die in der Gasphase bestimmten Frequenzen verwendet, da die Unterschiede zwischen den Spektren in der Gasphase und in der N_2-Matrix noch nicht geklärt sind. Aus den Matrixspektren sind praktisch keine Zuordnungen der Frequenzen zu den einzelnen Symmetrierassen möglich, da in der Matrix keine Bandenkonturen der Absorptionslinien zu beobachten sind, wie das in der Gasphase der Fall ist. Die Matrixspektren konnten daher nicht als Zuordnungshilfe herangezogen werden.
Wie den Abbildungen der feinvermessenen Absorptionslinien in der ungetemperten und getemperten Stickstoffmatrix zu entnehmen ist (Abb. 36-39), ändert sich beim Tempern fast das gesamte Spektrum. So große Unterschiede zwischen dem Spektrum der getemperten und der ungetemperten Matrix konnten nur beim Pyrrolidin festgestellt werden. Sie müssen noch genauer untersucht werden. Um Wechselwirkung mit dem Matrixmaterial als Ursache ausschließen zu können, sollten die Messungen mit Argon oder einem anderen Matrixgas wiederholt werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Obersichtsspektren und einige Feinaufnahmen des Pyrrolidins in einer Stickstoffmatrix.

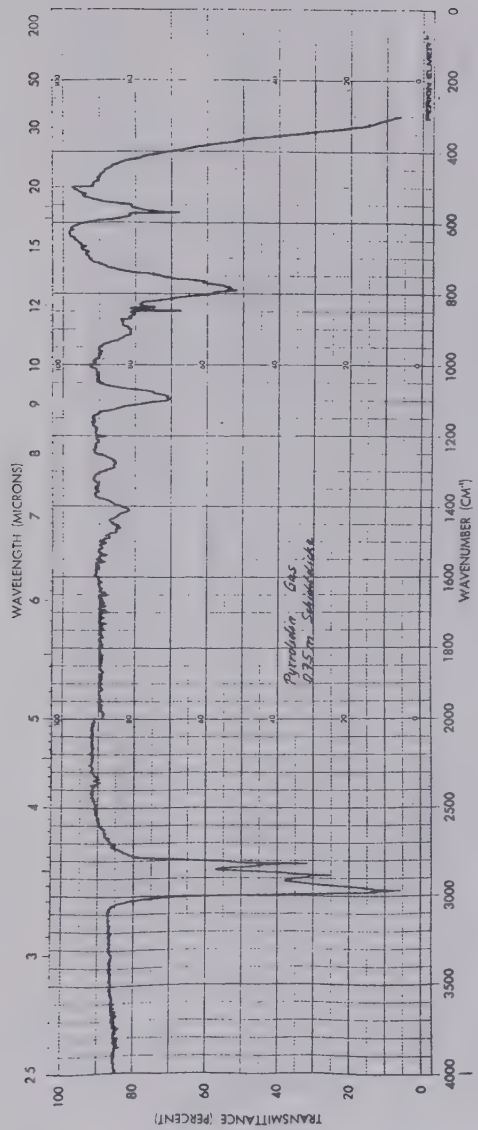


Abb. 33 Übersichtsspektrum des Pyrrolidins in der Gasphase (Gleichgewichtsdampfdruck) bei einer Schichtdicke von 0.75 m

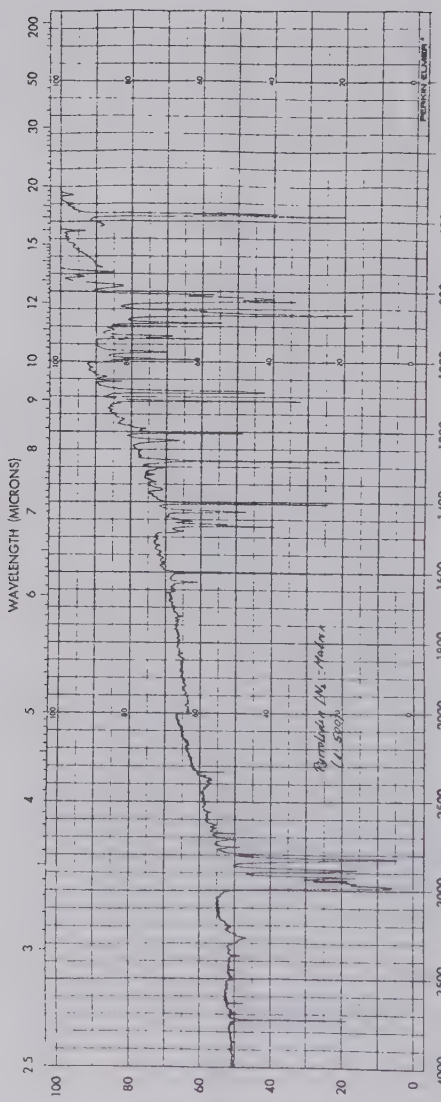


Abb. 34 Übersichtsspektrum des Pyrrolidins in einer N_2-Matrix im Mischungsverhältnis 1:500 bei einer Schichtdicke der Matrix von ca. 5287 µmol.

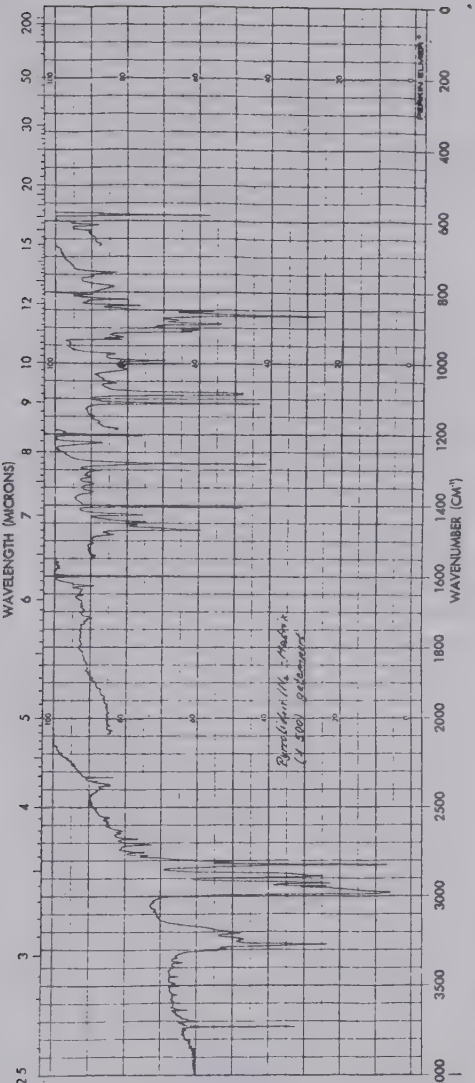


Abb. 35 Übersichtsspektrum des Pyrrolidins in der Matrix nach dem Tempern bei 25 K
Mischungsverhältnis: 1:500, Schichtdicke: 5287 µmol

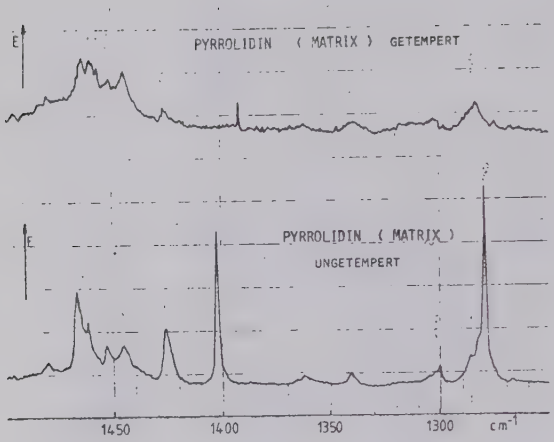


Abb. 36 Feinvermessung des Pyrrolidins im Mischungsverhältnis 1:300 bei einer Schichtdicke von 3965 µ mol

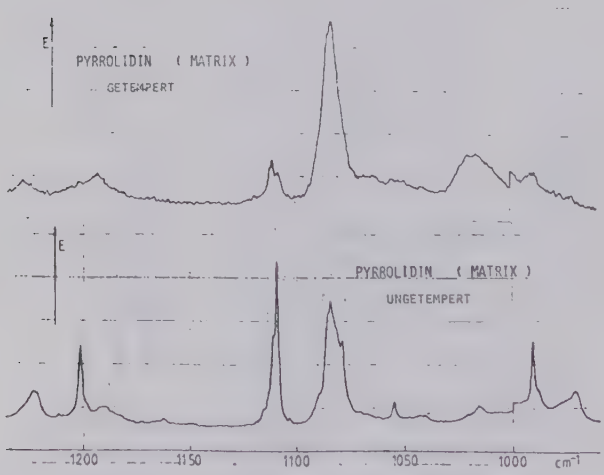


Abb. 37 Feinaufnahme des Pyrrolidins im Mischungsverhältnis 1:300 bei einer Schichtdicke von 3965 µ.mol

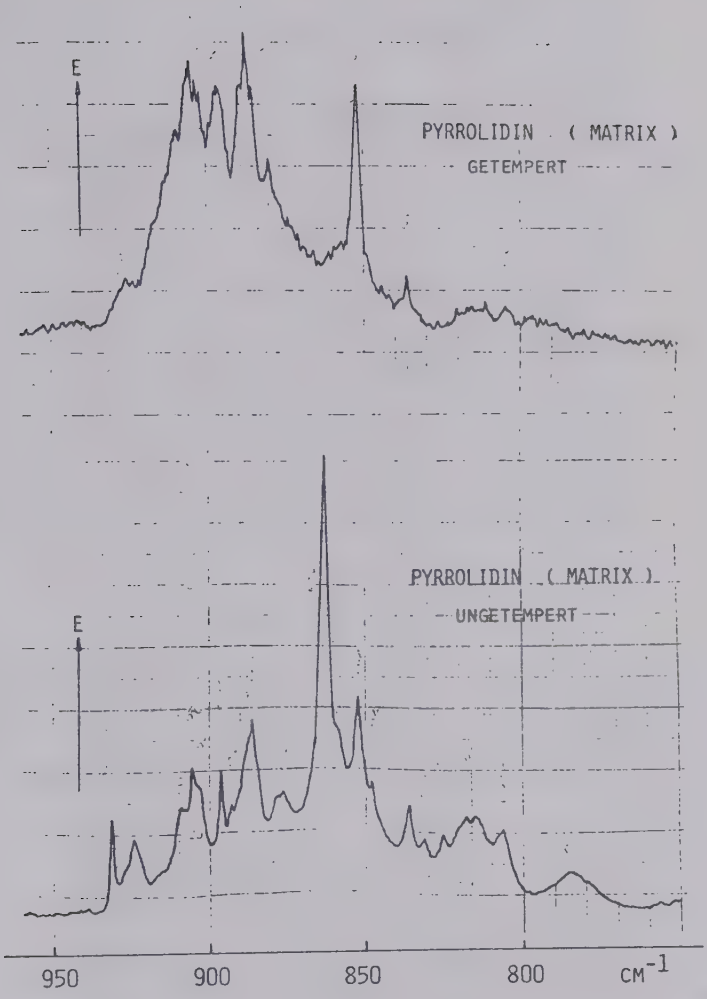


Abb. 38 Feinvermessung des Pyrrolidins in einer N_2-Matrix beim Mischungsverhältnis 1:300. Die Schichtdicke betrug 3965 µmol. Getempert wurde bei 25 K

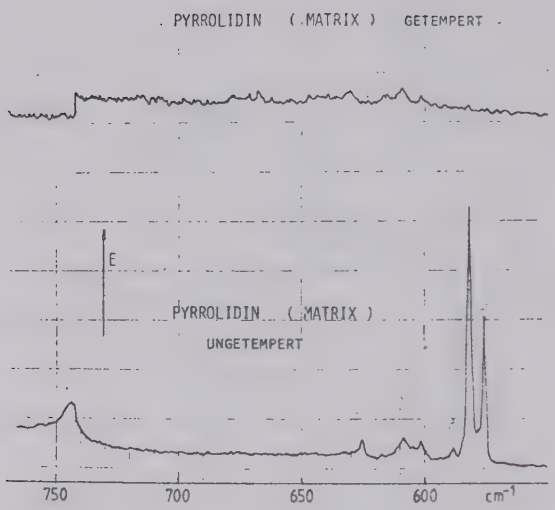


Abb. 39 Feinvermessung: Mischungsverhältnis 1:300
Schichtdicke ca. 3965 µmol

Wegen dieser Schwierigkeiten wurden zum Vergleich IR-Messungen mit N-Methyl- und N-Chlorpyrrolidin in der Gasphase durchgeführt. N-Chlorpyrrolidin zersetzte sich während der Messung, so daß es nicht möglich war, von dieser Substanz ein höher aufgelöstes Spektrum zu erhalten.
Die Obersichtsspektren dieser beiden Substanzen stimmen ganz gut mit den von Pentin et al. (86) veröffentlichten Daten überein.
In den Abbildungen 40 und 41 sind die Obersichtsspektren der beiden Moleküle wiedergegeben. Bei N-Methylpyrrolidin wurden die einzelnen IR-Absorptionsbanden auch fein vermessen. In der Normalkoordinatenanalyse wurden die beiden substituierten Pyrrolidine noch nicht berücksichtigt. Sie dienten nur als Zuordnungshilfe.
Aus Zeitgründen wurden auch noch keine Matrixspektren dieser beiden N-substituierten Verbindungen aufgenommen.

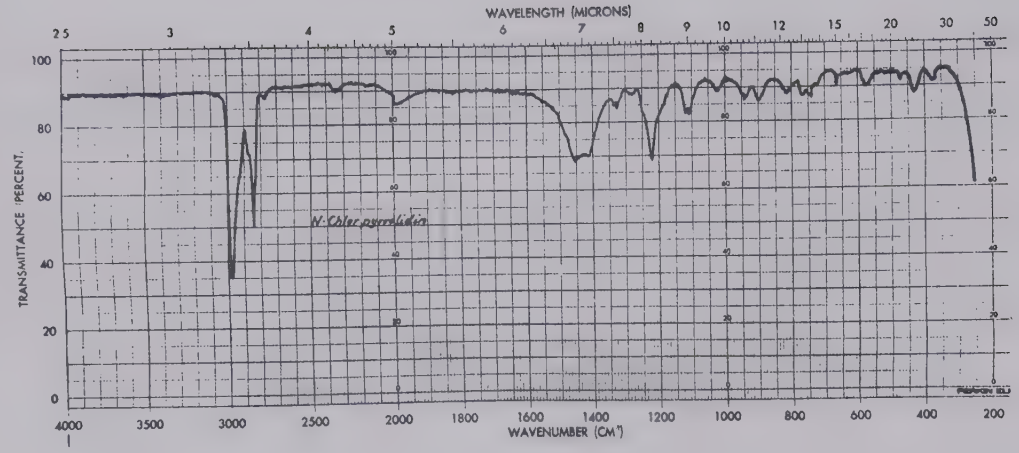


Abb. 40 Übersichtsspektrum des N-CHlorpyrrolidins in der Gasphase (Gleichgewichts-dampfdruck). Schichtdicke: 10 cm

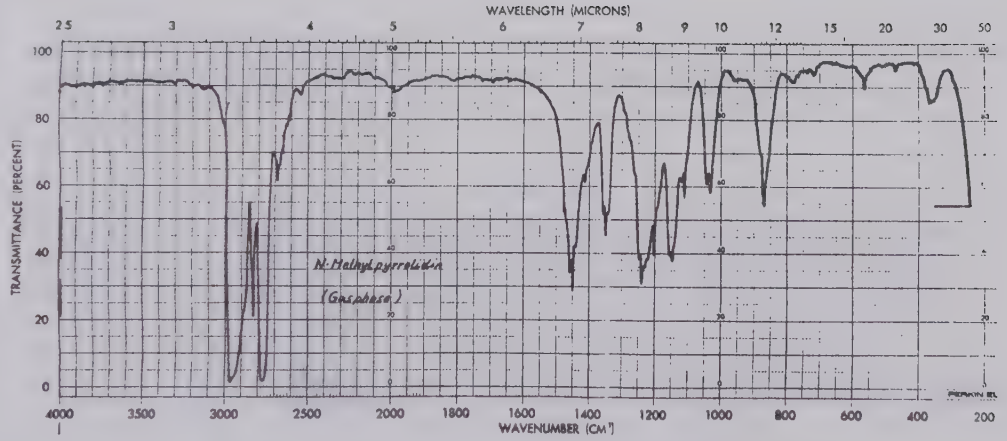


Abb. 41 Übersichtsspektrum des N-Methylpyrrolidins in der Gasphase (Gleichgewichtsdampfdruck) bei einer Schichtdicke von 10 cm.

In einigen Arbeiten über Pyrrolidin (85,87-89), Thiazolidin (90) und Cyclopentan (91-94) werden die Schwingungsspektren dieser Moleküle interpretiert, wobei für ähnliche Gruppenschwingungen widersprüchliche Zuordnungen angegeben werden.

Mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse, der Bandenkontur und der Spektren der am Stickstoff substituierten Pyrrolidine wurden für einige Frequenzen neue Zuordnungen zu Normalschwingungen getroffen.

Wie bei den bisher beschriebenen Ringverbindungen sind die Normalschwingungen der NH- und CH-Valenz auch hier nahezu vollständig entkoppelt und liegen im erwarteten Frequenzbereich zwischen 3500 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} bzw. 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1}. Die NH-Streckschwingung ist sehr intensitätsschwach und konnte erst ab einer Weglänge von 11.25 m in der Gasphase im Spektrum nachgewiesen werden.
Abbildung 42 zeigt den NH-Valenzbereich des Pyrrolidins in der Gasphase. Das Spektrum wurde bei einer Weglänge von 20.25 m mit 25-facher Abszissenspreizng aufgenommen.

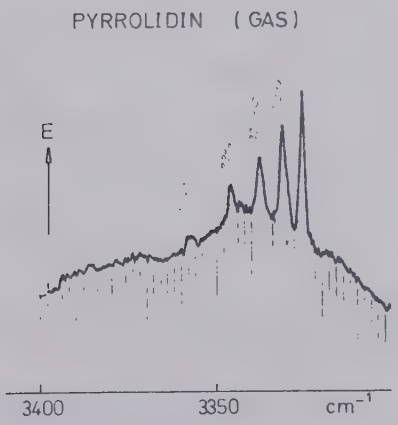


Abb. 42 Feinvermessung des NH-Valenzbereiches in der Gasphase

An Stelle einer einzigen Absorptionslinie, die für die NH-Valenzschwingung erwartet wird, findet man fünf Linien unterschiedlicher Intensität, von denen die höchstfrequente bei 3357 cm^{-1} der NH-Valenzschwingung zugeordnet wird.

Die restliche vier Banden bei 3345 cm^{-1}, 3336.6 cm^{-1}, 3330.4 cm^{-1} und 3324.8 cm^{-1} mit zunehmender Intensität werden wahrscheinlich durch Wechselwirkung der NH-Valenz mit der Pseudorotation verursacht, die im FIR-Spektrum nachzuweisen ist.

Von den acht zu erwartenden CH-Valenzschwingungen sind im IR-Gasspektrum nur vier aufgelöst. Sie liegen bei 2982.5 cm^{-1}, 2972 cm^{-1} 2885 cm^{-1} und 2820 cm^{-1} und sind in Abbildung 43 dargestellt.

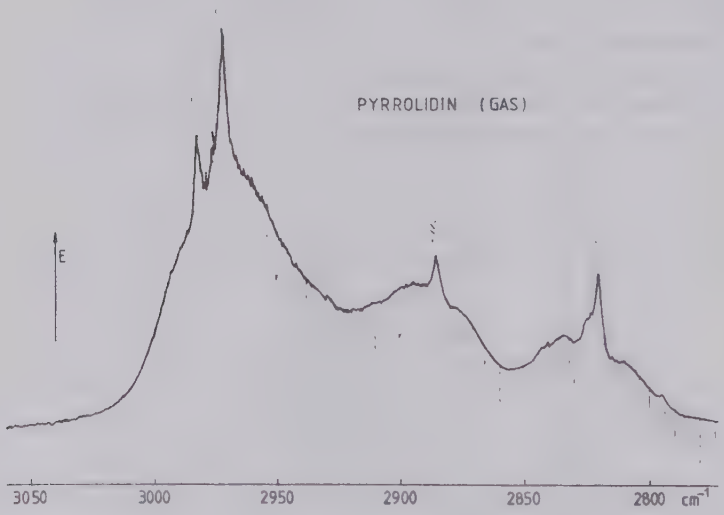


Abb. 43 Feinaufnahme des CH-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke von 0.75 m und Gleichgewichtsdampfdruck

Ein Vergleich mit den eben zitierten Literaturdaten für ähnliche Moleküle und mit dem nicht getemperten Matrixspektrum in

diesem Frequenzbereich (Abb. 44) führt schließlich zur Zuordnung der CH-Frequenzen bei 2972 cm^{-1}, 2918 cm^{-1}, 2885 cm^{-1} und 2820 cm^{-1} zur Rasse A' und der Banden bei 2982 cm^{-1}, 2923 cm^{-1}, 2898 cm^{-1} und 2825 cm^{-1} zur Rasse A''.

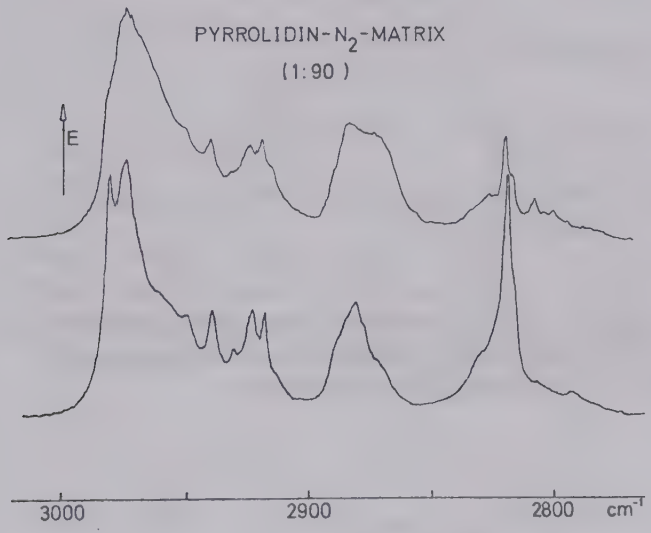


Abb. 44 Feinvermessung des CH-Bereiches in einer N_2-Matrix bei einer Schichtdicke von ca. 660 µmol. Das obere Spektrum wurde nach dem Tempern bei 25 K aufgenommen. Unteres Spektrum ist ungetempert.

Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Frequenzen entsprechender Schwingungen in der Rasse A'' i. a. höher liegen als die der Rasse A' (44). Die starke Oberlagerung der Banden verhinderte eine Zuordnung an Hand der Bandenkontur.

Die Zuordnung der CH_2-scissoring im Bereich zwischen 1490 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} bereitete keine Schwierigkeiten. In der Rasse A' wurden diese Schwingungen bei 1457 cm^{-1} und 1414 cm^{-1}, in der

Rasse A'' den Linien bei 1464.5 cm^{-1} und 1437 cm^{-1} zugeordnet.

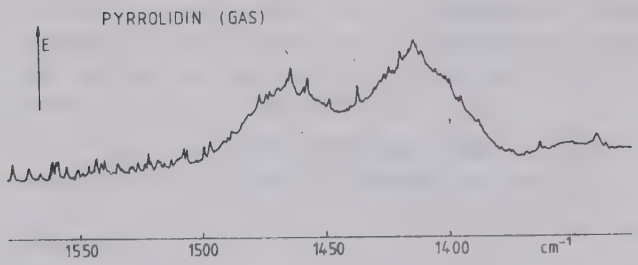


Abb. 45 Feinvermessung CH_2-scissoring Bereich bei einer Weglänge von 5.25 m

Die Zuordnung der restlichen 12 CH_2-Deformationen, der 9 Gerüstschwingungen und der 2 NH-Deformationen war nicht einfach, da die Bandenkonturen stark verwischt sind, wie die folgenden Abbildungen der feinvermessenen Banden zeigen.

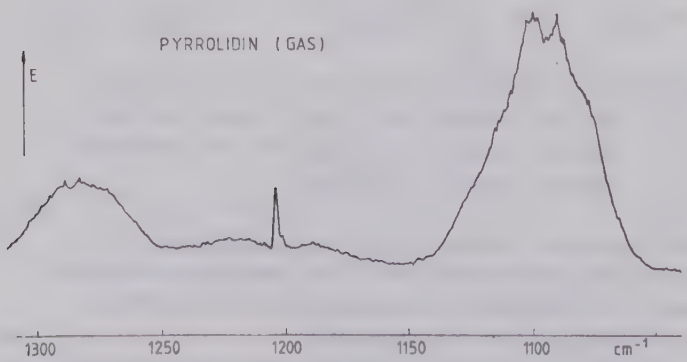


Abb. 46 Feinaufnahme in der Gasphase mit 5.25 m Schichtdicke

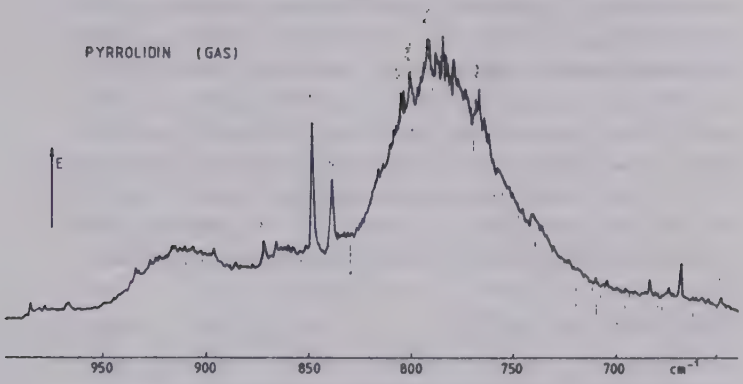


Abb. 47 Feinvermessung des Pyrrolidins in der Gasphase (Gleichgewichtsdampfdruck) bei einer Weglänge von 3.75 m

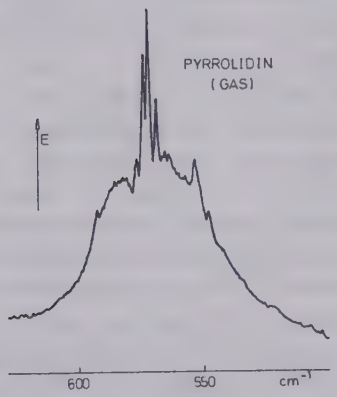


Abb. 48 Feinvermessung in der Gasphase mit 3.75 m Schichtdicke

Für die beiden NH-Deformatiosschwingungen z. B. findet man in der Literatur sehr unterschiedliche Werte bzw. keine Zuordnung (87). Evans et al. (88) ordnen die NH-Deformation der Rasse A' einer Bande bei 1418 cm^{-1} zu und die der Rasse A'' einer Absorption bei 792 cm^{-1}. Begründet wird die Zuordnung durch das am Stickstoff deuterierte Spektrum. Pentin et al. (85) ordnen gerade anders herum zu, nämlich die A' bei 749 cm^{-1} und die A'' bei 1346 cm^{-1}. Auch hier wurden NH- und ND-Pyrrolidin untersucht. Zusätzlich wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Eine dritte Zuordnungsmöglichkeit bieten McCullough et al. (89) an. Sie ordnen die NH-Deformation der Rasse A' bei 1418 cm^{-1} und die der Rasse A'' bei 990 cm^{-1} zu. Begründet wird die von (88) abweichende Zuordnung mit Wärmekapazitätsberechnungen.

Die NH-Deformationsschwingung koppelt sehr stark mit CH_2-Deformationsbewegungen. In der vorliegenden Arbeit wird sie je nach Molekülstruktur verschiedenen Frequenzen zugeordnet.

Verwendet man die Struktur von Khoan (85), dann ergibt die Normalkoordinatenanalyse, daß die NH-Deformation in der Rasse A' hauptsächlich in die Grundschwingungen bei 985 cm^{-1} und 896 cm^{-1} bzw. in der Rasse A'' in die bei 1341 cm^{-1} und 934 cm^{-1} eingeht. Dabei wurde die Eigenvektormatrix betrachtet. Die Potentialenergieverteilung (PED) bevorzugt die Zuordnung der A' bei 985 cm^{-1} und die der A'' bei 934 cm^{-1}.

Für die EB-Struktur (84) erhält man als Zuordnung aus der Normalkoordinatenanalyse für die Rasse A' die Hauptbeiträge der NH-Deformation zu den Schwingungen bei 1100 cm^{-1}, 896 cm^{-1} und 792 cm^{-1} und für A'' bei 1283 cm^{-1} und 1090 cm^{-1}. Die PED liefert für die Rasse A' 792 cm^{-1} und für A'' 1089 cm^{-1} als NH-Deformationsschwingung. Auch die CH_2-Deformationen (twisting, wagging und rocking) werden je nach Struktur unterschiedlichen Frequenzen zugeordnet.

Die Gerüstschwingungen des Ringes liegen alle im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1}. Auch bei den in (96, 97) beschriebenen Fünfringverbindungen liegen alle Ringschwingungen in diesem Frequenzbereich.
Die in dieser Arbeit getroffene Zuordnung kann Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8

		Struktur Khoan		EB-Struktur (äq.)	
	$\nu_{gem.}$	$\nu_{ber.}$		$\nu_{ber.}$	
A'	3358	3358.2	NH str.	3358.3	NH str.
	2972	2977.1	CH str.	2974.4	CH str.
	2918	2919.3	CH str.	2920.1	CH str.
	2885	2904.3	CH str.	2892.5	CH str.
	2820	2822.2	CH str.	2824.1	CH str.
	1457	1461.3	CH_2 sc.	1469.	CH_2 sc.
	1414	1427.9	CH_2 sc.	1415.5	CH_2 sc.
	1289	1308.1	CH_2 wag.	1301.1	CH_2 wag.
	1202	1208.9	CH_2 wag.	1201.1	CH_2 wag.
	1100	1115.5	CH_2 tw.	1110.5	NH def.+ tw.
	985	997.1	NH def.+ tors.	995.4	CH_2 tw.
	896	901.9	NH def.	893.6	NH def.+ rock.
	872	866.5	Ring + NH def.	862.3	
	848	834.2	Ring	849.1	CH_2 rock.
	792	786.9	CH_2 rock.	796.5	NH def.+ rock.
	684.5	695.5	CH_2 tw.	705	CH_2 wag.
	568.5	569.3		596.6	Ring
	553	558.2	CH_2 tw.	566.9	CH_2 tw.
	290	285.9	tors.	291.7	tors.
A''	2982.5	2978.8	CH str.	2938.5	CH str.
	2923	2928.8	CH str.	2913.7	CH str.
	2898	2908.8	CH str.	2889.6	CH str.
	2825	2821.2	CH str.	2824.7	CH str.
	1464.5	1469.4	CH_2 sc.	1458.9	CH_2 sc.
	1437	1419.4	CH_2 sc	1421.4	CH_2 sc.
	1341	1360.4	NH def.	1341.2	CH_2 wag.
	1283	1294.1	CH_2 wag.	1295.6	NH def.+sc.+wag.
	--	1118.3	NH def.+ wag.	1170.1	CH_2 rock.
	1090	1082.6	CH_2 tw.	1089.	NH def.+wag.
	1036	1051.2	CH_2 tw.+rock.	1047.2	CH_2 tw.+rock.
	934	939.8	NH def.	908.7	Ring
	839	839.8	CH_2 wag.	838.	CH_2 rock
	767	759.6		747.7	CH_2 wag.
	668	649.2	Ring	630.8	Ring
	572	571.4	CH_2 tw.	560.8	CH_2 tw.
	65	68.2	tors.	66.7	tors.

Die Frequenzen für die Pseudorotationsschwingungen stammen aus dem FIR-Spektrum des Pyrrolidins in der Gasphase. Das Spektrum ist in Abbildung 49 wiedergegeben und zeigt zwei breite Absorptionsbanden, eine bei 65 cm^{-1}, die zur Rasse A'' gehört, und eine zweite bei 290 cm^{-1} mit Feinstruktur, die zur Rasse A' gehört.

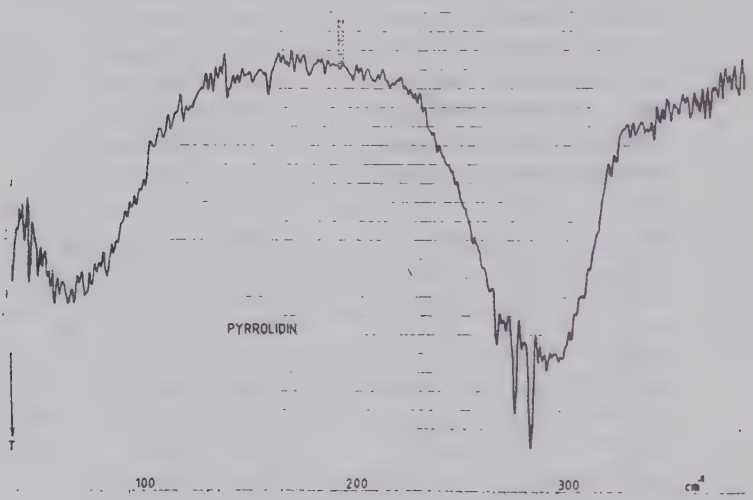


Abb. 49 FIR-Gasspektrum mit einer Weglänge von 5.50 m und $\Delta\nu = 2\ cm^{-1}$ Auflösung aufgenommen.

Ähnlich wie bei Tetrahydrofuran (98) dürfte die schwache Bande bei 65 cm^{-1} der reinen Pseudorotation (Winkelabhängiger Teil) für den Schwingungsübergang $v = 0$ nach $v = 1$ zugeordnet werden. Die starke Bande bei 290 cm^{-1} würde dann dem Radialanteil für $v = 0$ nach $v = 1$ entsprechen. Die Feinstruktur dieser Absorption beruht wahrscheinlich auf einer Wechselwirkung mit dem winkelabhängigen Teil der Pseudorotation, und zwar mit den Obergängen $\Delta n = \pm 1$.

In der Normalkoordinatenanalyse wird die Pseudorotation nicht als "large amplitude motion" in Polarkoordinaten behandelt, sondern

als Kombination von inneren Koordinaten der Torsion. Trotzdem läßt sich eine ähnliche Separation in Radial- und Winkelanteil der Pseudorotation durchführen.
Obwohl die Pseudorotation in verschiedenen Vier- und Fünfringmolekülen immer wieder spektroskopisch untersucht wurde und in letzter Zeit einige Obersichtsartikel (99,100) erschienen sind, fehlen FIR-Meßdaten von Pyrrolidin oder Pyrrolidinderivaten. Daher wurde auch von N-Methylpyrrolidin ein FIR-Spektrum in der Gasphase aufgenommen, das in Abbildung 50 dargestellt ist. Es zeigt breite Absorptionen bei 150 cm^{-1}, 220 cm^{-1} und 360 cm^{-1}. Eine entgültige Interpretation der FIR-Spektren von Pyrrolidin und N-Methylpyrrolidin steht noch aus.

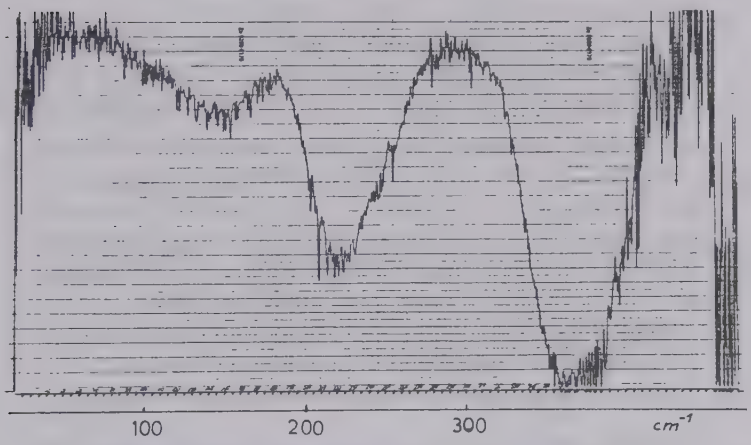


Abb. 50 FIR-Gasspektrum des N-Methylpyrrolidins mit einer Auflösung von $\Delta\nu = 1\ cm^{-1}$ und einer Schichtdicke von ca. 5.50 m

Von den Matrixspektren des Pyrrolidins soll hier nur der Frequenzbereich der NH-Valenzschwingung näher betrachtet werden, da dieser im Rahmen der Arbeit interessierte. Über den NH-Deforma-

tionsbereich konnte wegen Zuordnungsschwierigkeiten keine Aussage gemacht werden. In der folgenden Abbildung des NH-Valenzbereiches (Abb. 51) werden wieder die ungetemperten und getemperten Matrixspektren miteinander verglichen.

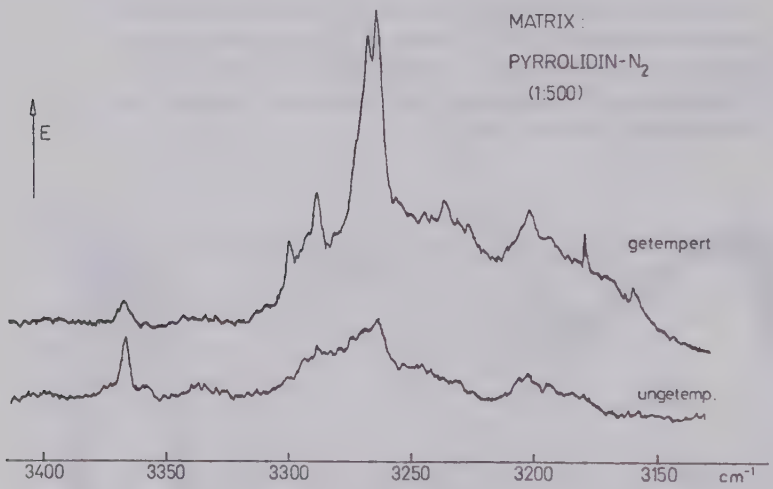


Abb. 51 Feinvermessung des NH-Bereiches. Schichtdicke: 5287 mol
Ordinate 5-fach gespreizt beim ungetemperten Spektrum,
nach dem Tempern bei 25 K 3-fache Ordinatenspreizung

Verglichen mit dem Gasspektrum zeigt das Matrixspektrum nur noch eine NH-Absorptionslinie bei 3366 cm^{-1}. Diese verliert beim Tempern an Intensität, während die schwach strukturierte, breite Absorption zwischen 3290 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} stark an Intensität gewinnt. Besonders intensiv wird die nach dem Tempern deutlich aufgespaltene Linie bei 3267.5 / 3264 cm^{-1}. Auch die Banden bei 3299 cm^{-1} und 3288 cm^{-1} werden beim Tempern deutlich stärker und besser strukturiert. Zusätzlich erscheinen noch schwache Linien bei 3236 cm^{-1}, 3202 cm^{-1}, 3169 cm^{-1} und 3149 cm^{-1}, die vermutlich irgendwelchen höheren Assoziaten zugeordnet werden müssen.

Die freie NH-Valenz wird auf Grund ihres Verhaltens beim Tempern der Absorption bei 3367 cm^{-1} zugeordnet. Bei der Zuordnung des 1:1 Selbstassoziates fällt die Entscheidung schwer, ob es der schwächeren Absorption bei 3299 cm^{-1} oder der etwas stärkeren bei 3288 cm^{-1} zugeschrieben werden soll. Wie später noch gezeigt wird, dürfte das 1:1 Selbstassoziat eher bei 3288 cm^{-1} als bei 3299 cm^{-1} zuzuordnen sein.
Auch der Vergleich mit Ergebnissen von Untersuchungen zur Selbstassoziation des Pyrrolidins in CCl_4-Lösung (101,102) hilft bei der Spektreninterpretation nicht weiter. So wird z. B. die monomere NH-Valenz bei 3365 cm^{-1} zugeordnet. Die dimeren NH-Schwingungen sollen bei 3275 cm^{-1} und 3280 cm^{-1} auftreten. In der flüssigen Phase wird die NH-Schwingung z. B. bei 3268 cm^{-1} zugeordnet (88). Das würde mit der nach dem Tempern intensivsten, aufgespaltenen Bande bei 3267.5 / 3264 cm^{-1} sehr gut übereinstimmen. Allerdings dürften das bereits höhere Assoziate sein, da es relativ unwahrscheinlich ist, daß Pyrrolidin in der Flüssigkeit als 1:1 Eigenassoziat vorliegt und nicht als höheres Assoziat.

Bei den Matrixmessungen an Pyrrolidin wurden neben der Konzentration (Mischungsverhältnisse Pyrrolidin : N_2 = 1:90, 1:300 und 1:500) auch die Dosiergeschwindigkeiten variiert, und zwar zwischen 0.095 $\mu mol\ sec^{-1}$ und 0.3 $\mu mol\ sec^{-1}$. Beim Vergleich der Spektren stellt man keine größeren Unterschiede fest, daher wurden i. a. Dosiergeschwindigkeiten zwischen 0.22 $\mu mol\ sec^{-1}$ und 0.3 $\mu mol\ sec^{-1}$ für die Herstellung der Matrixschichten gewählt.

Kraftfeld

Als Ausgangskraftfeld wurden Diagonalkraftkonstanten verwendet, die aus Normalkoordinatenanalysen für Thiazolidin (90) und Cyclopentan (96) abgeleitet wurden. Außerdiagonalkraftkonstanten wurden nach und nach so viele hinzugenommen, bis die Anpassung einigermaßen vernünftige Ergebnisse brachte. Die Wechselwirkungskraftkonstanten wurden nach Möglichkeit gleich definiert wie bei Aziridin und Azetidin. Zur Anpassung waren jedoch mehr Wechselwirkungskraftkonstanten wie z. B. Wechselwirkungen zwischen den Torsionen unbedingt notwendig.

Die ersten Normalkoordinatenanalysen wurden mit der von Khoan (85) vorgeschlagenen Struktur durchgeführt und ergaben als beste Anpassung die in Tabelle 9 zusammengestellten Kraftkonstanten.

Überraschenderweise wird bei dieser Rechnung die CH_2-twisting sehr niederfrequenten Schwingungen zugeordnet, nämlich bei 553 cm^{-1} in der Rasse A' und bei 572 cm^{-1} in der Rasse A''. Alle Versuche, diese Zuordnung zu ändern, schlugen fehl. Es könnte jedoch sein, daß auf Grund starker Kopplungen der α-CH_2-Gruppen mit der NH-Gruppe die CH_2-Deformationsschwingungen nicht eindeutig zuzuordnen sind.
Große Schwierigkeiten bereiten auch die Anpassungen aller Gerüstkraftkonstanten (f_{CC}, f_{CN}, f_{CNC}, f_{NCC}, f_{CCC}, $f_{tor.1}$, $f_{tor.2}$ und $f_{tor.3}$), weil starke Kopplungen mit dem nicht ebenen Ringgerüst bestehen.

Für die EB-Struktur (84) wurden mit obigem Kraftfeld Vorwärtsrechnungen für die axiale und äquatoriale Konfiguration durchgeführt, deren Ergebnisse überraschten. Die berechneten Frequenzen wiesen für die CH_2-Deformationen z. T. Unterschiede bis zu 80 cm^{-1} auf, während mit der anderen Struktur die Abweichungen von gemessenen und berechneten Frequenzen innerhalb der Meßgenauigkeit lagen. Daraufhin wurden Anpassungsrechnungen für die EB-Strukturen durchgeführt. Die geänderten Kraftkonstanten sind zum Vergleich in Tabelle 9 aufgenommen worden. Die Anpassung für das äquatoriale Strukturmodell war besser als für das axiale.

Wie aus der Tabelle 9 hervorgeht, unterscheiden sich die Kraftkonstanten für die CH_2-Deformationen relativ stark voneinander. Dasselbe gilt für die Wechselwirkungskraftkonstanten der Winkel f_{HCC} und f_{HCN} miteinander und untereinander. Weiter werden die Wechselwirkungskraftkonstanten für das Gerüst bei Verwendung der EB-Strukturdaten viel kleiner.
Auch die Zuordnung der Frequenzen zu den Gruppenschwingungen variiert, wenn man die Stukturdaten ändert, wie Tabelle 8 zeigt.

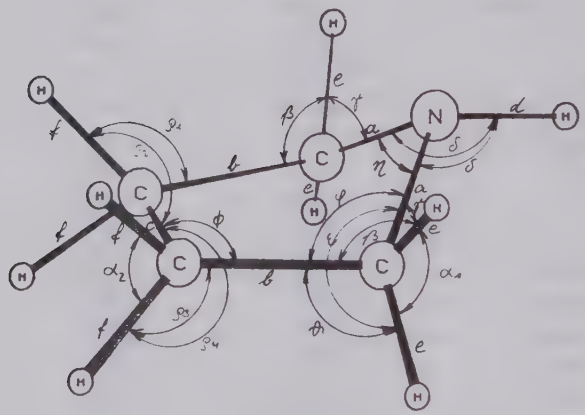
Die Normalkoordinatenanalyse ist also strukturabhängig. Der Grund dafür liegt in der Definition der Wilsonschen s-Vektoren, die mit Ausnahme der Streckschwingungen geometrieabhängig sind (17).

Tabelle 9

Kraftkonstanten	Modell Khoan	EB-Modell (äq.)
f_{CN}	4.3913	4.5512
f_{CC} (b)	4.2534	4.4849
f_{CC} (c)	3.9332	4.0777
f_{NH}	6.2320	6.2326
f_{CH} (e)	4.4186	4.4498
f_{CH} (f)	4.6918	4.7223
f_{CNH}	0.6124	0.5685
f_{HCH} (α_1)	0.4872	0.4358
f_{HCC}	0.557	0.4363
f_{HCN}	0.5413	0.4746
f_{HCH} (α_2)	0.5004	0.4456
f_{HCC}	0.7036	0.6383
f_{CNC}	1.3237	1.4262
f_{NCC}	0.7178	0.9834
f_{CCC}	1.225	1.1984
$f_{tor.1}$	0.0903	0.0900
$f_{tor.2}$	0.0073	0.0089
$f_{tor.3}$	0.0055	0.0055
$f_{CN/CN}$	-1.4683	-0.5604
$f_{CN/CC}$	0.9553	0.2634
$f_{CC/CC}$	0.6017	0.4916
$f_{CH/CN}$	-0.3505	-0.0005
$f_{CH/CC}$	-0.4485	0.0853
$f_{CH/CC}$	-0.0131	-0.0473
$f_{CNH/CNH}$ (δ/δ)	0.2035	0.1030
$f_{HCC/HCN}$ (β/γ)	0.291	0.2467
$f_{HCC/HCC}$ (β_1/β_2)	0.241	0.1531
$f_{HCN/HCN}$ (γ/ε)	0.1018	0.0618
$f_{HCC/HCC}$ (β/β_1)	0.0856	0.0453
$f_{HCC/HCC}$ (β_1/β_3)	-0.0133	-0.0173
$f_{HCC/HCC}$ (β_2/β_4)	-0.073	-0.0401
$f_{H'CC/HCC}$ (β_1'/β_1)	0.0143	-0.0405
$f_{tor.1/tor.2}$	-0.2371	-0.2301
$f_{tor.2/tor.3}$	0.0936	0.0956
$f_{tor.1/tor.1}$	0.2229	0.213

Ansonsten bewegen sich die Kraftkonstanten durchaus in der für solche Moleküle erwarteten üblichen Größenordnung (90).

Die Definition der inneren Koordinaten, wie sie bei der Normalkoordinatenanalyse verwendet wurden, ist Abbildung 52 zu entnehmen.


H
C
N
C
C
H
H
H

Verhältnisse vor wie bei Azetidin.

Von Piperidin gibt es noch keine vollständige Strukturanalyse. Zur Berechnung der Rotationskonstanten und kartesischen Koordinaten mit Hilfe des Programmes MODEL (29) wurden daher die Strukturdaten von Vedal et al. (103) verwendet.
Aus den so berechneten Rotationskonstanten erhält man für die PR-Separation der A- und B-Banden den Wert $\Delta\nu_{PR} = 17.5\ cm^{-1}$ und für die C-Bande den Wert $\Delta\nu_{PR} = 23.4\ cm^{-1}$. Die QQ-Aufspaltung der B-Bande beträgt $\Delta\nu_{QQ} = 3.7\ cm^{-1}$.

Eine Zuordnung aller Banden zu den beiden Symmetrierassen ist auf Grund der Bandenkontur der Gasspektren und der PR-Separation nicht möglich, weil einige Grundschwingungen durch Oberlappung z. T. stark verwischte Konturen aufweisen.
Alle zweifelhaften Grundschwingungen wurden durch Vergleich mit vollständigen Spektren für Piperidin von Titova et al. (104), Scott (105) und Vedal et al. (103 + dort zit. Lit.), sowie durch Vergleich mit ähnlichen Molekülen wie Cyclohexan (106, 107) und Pentamethylenoxid (108), Pentamethylensulfid und -selenid (109) zuzuordnen versucht. In wie weit die so getroffene Zuordnung stimmt, ist fraglich, da die Zuordnung der einzelnen Grundschwingungsfrequenzen zu Symmetrierassen in den eben zitierten Arbeiten nicht einheitlich ist.
Als weitere Schwierigkeit kommt bei Piperidin hinzu, daß ein Konformationsgleichgewicht zwischen äquatorial und axial ständigem Proton am Stickstoff vorliegt.

Die Umwandlung der beiden Konformeren ineinander kann entweder durch Ringinversion oder durch Inversion am Stickstoff stattfinden, wobei die Inversionsbarriere ca. 10 kcal mol^{-1} (entspricht 41.87 kJ mol^{-1}) (103) beträgt.

Dieses Konformationsgleichgewicht zwischen äquatorialer und axialer Stellung des Protons am Stickstoff war Gegenstand vieler

Untersuchungen, deren Ergebnisse in Übersichtsartikeln von Lambert et al. (110) und Blackburne et al. (111) zusammengefaßt sind. Danach sollte die äquatoriale Konformation in der Gasphase und in inerten Lösungsmitteln mit ca. 0.4 kcal mol^{-1} (≙ 1.67 kJ mol^{-1}) gegenüber der axialen begünstigt sein (111). Weniger klar sind die Verhältnisse in Wasserstoffbrücken bildenen Lösungsmitteln wie z. B. Alkohol, wo auf Grund der Differenz der chemischen Verschiebung (axial - äquatorial) δ_{ae} aus NMR-Untersuchungen die axiale Konformation bevorzugt sein dürfte. Neuere 251-MHz ^{1}H-NMR-Untersuchungen von Anet und Yavani (112) zwischen -120°C und -172°C sprechen für eine Bevorzugung der äquatorialen gegenüber der axialen Konformation. Zum gleichen Ergebnis kommen Parkin et al. (113), bei ihren kürzlich veröffentlichten MW-spektroskopischen Untersuchungen an Piperidin und ND-Piperidin im Grundzustand. Während sie aus früheren MW-Messungen (114) eine Bevorzugung der axialen Konformation gegenüber der äquatorialen mit 1.02 kJ mol^{-1} ableiteten, fanden sie jetzt aus Intensitätsmessungen für A- und C-Typ Linien, daß sich die äquatoriale zur axialen Konfiguration bei 293 K verhält wie 3.53:1, was in eine Energiedifferenz umgerechnet einer Begünstigung der äquatorialen Konformation von etwa 3.1 kJ mol^{-1} entspricht.

Im IR-Spektrum findet man nur im NH-Valenzschwingungsbereich zwei Banden, die sich aus Intensitätsgründen nur schwer, bzw. erst bei größeren Schichtdicken in der Gasphase nachweisen lassen, wie das Obersichtsspektrum des Piperidins in der Gasphase zeigt (Abb. 53).
An Hand der Feinvermessung des Frequenzbereiches zwischen 3440 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} mit einer Schichtdicke von 11.25 m konnten zwei Absorptionen mit C-Kontur nachgewiesen werden (s. Abb. 54). Die schwächere Bande bei 3369.5 cm^{-1} wird der äquatorialen Konformation zugeordnet, die intensivere bei 3330.6 cm^{-1} der axialen, in Obereinstimmung mit (103). Eine dritte, relativ breite Absorption bei 3185 cm^{-1} deutet darauf hin, daß bereits in der Gasphase H-Brücken gebundene Eigenassoziate vorliegen und nicht erst in der flüssigen und festen Phase (103, 115) bzw. in Lösung (102), wie von einigen Arbeitsgruppen behauptet wird.

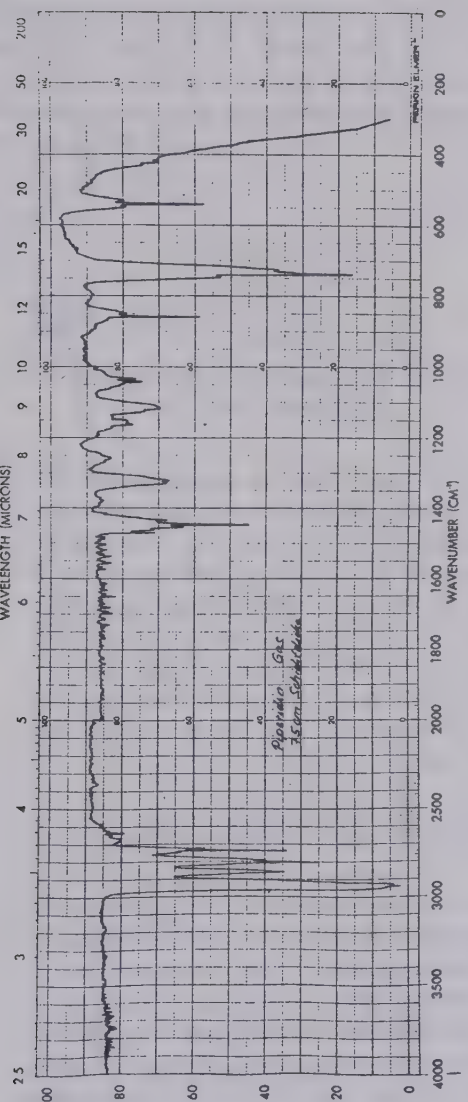


Abb. 53 Übersichtsspektrum des Piperidin in der Gasphase (Gleichgewichtsdampfdruck) bei einer Schichtdicke von 0.75 m

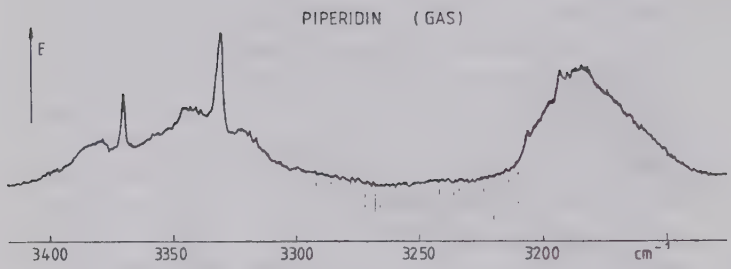


Abb. 54 Feinvermessung des NH-Bereiches mit einer Schichtdicke von 11.25 m. Abszissenspreizung: 10-fach

Aus den unterschiedlichen Intensitäten der Monomerenbanden ist keine Aussage darüber möglich, welche Konformation begünstigt ist, da die Intensität der Bande in erster Linie durch die Änderung des Dipolmomentes ($I \sim |\mu_{ij}|^2$) bei der Schwingung bestimmt wird. Das Dipolmoment für die äquatoriale Konformation beträgt $\mu = 0.82 \pm 0.021$ D und für die axiale Konformation $\mu = 1.189 \pm 0.016$ D. Diese Werte ergaben Intensitätsabschätzungen bei MW-Untersuchungen (113). Danach besitzt die axiale Konformation ein wesentlich größeres Dipolmoment und somit auch eine höhere Intensität der Absorptionsbande im IR-Spektrum.

Von den 10 möglichen CH-Valenzschwingungen, die in dem für sechsgliedrige Heterocyclen üblichen Frequenzbereich zwischen 3000 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} liegen (103), gehören 6 Schwingungen zur Rasse A' und 4 zur Rasse A''. An Hand ihrer Bandenkontur lassen sie sich verhältnismäßig einfach den beiden Symmetrierassen zuordnen. In der Rasse A' werden die beiden Absorptionen bei 2945 cm^{-1} und 2889 cm^{-1} den asymmetrischen CH-Valenzen und die drei Banden bei 2870 cm^{-1}, 2814 cm^{-1} und 2807 cm^{-1} den symmetrischen CH-Streckschwingungen zugeordnet. Die dritte asymmetrische CH-Valenzschwingung konnte im IR-Spektrum nicht identifiziert werden. Auch in der Rasse A'' läßt sich nur eine starke asymmetrische

CH-Valenzschwingung im Spektrum nachweisen, und zwar bei 2935 cm^{-1}. Die beiden symmetrischen CH-Streckschwingungen werden den Banden bei 2863.5 cm^{-1} und 2796 cm^{-1} zugeschrieben. Bei dieser Zuordnung wurden die beiden Absorptionen bei 2740 cm^{-1} und 2730 cm^{-1}, die in der Literatur als Bohlmann Banden interpretiert werden, nicht berücksichtigt (103).

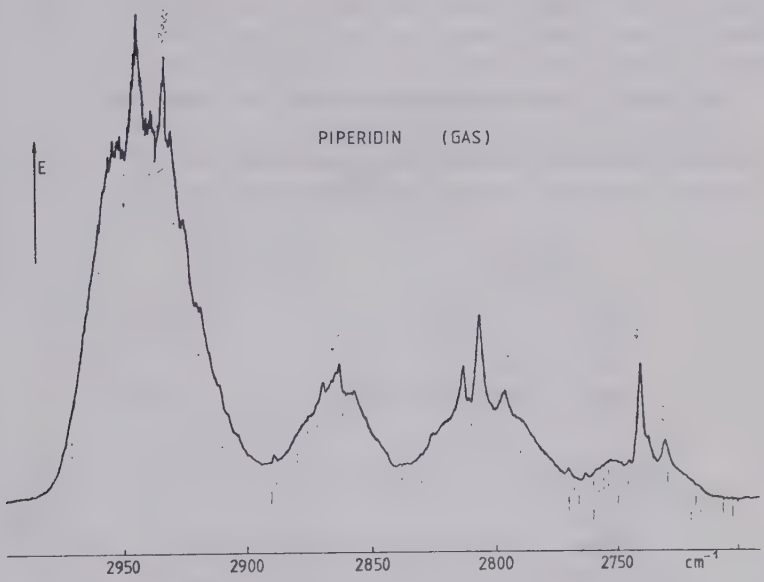


Abb. 55 Feinvermessung CH-Bereich mit 0.75 m Schichtdicke

Als Bohlmann Banden (116) bezeichnet man Absorptionen zwischen 2800 cm^{-1} und 2700 cm^{-1}, die immer dann in Piperidinderivaten auftreten, wenn zwei axiale CH-Bindungen trans zum freien Elektronenpaar des benachbarten Aminostickstoffs stehen. Da diese Banden durch Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und in α -Stellung trans-ständigen CH-Gruppen zustande kommen, und zwar auf Grund einer Resonanz zwischen dem π - Orbital am Stickstoff und dem σ - Orbital der CH-Bindung, die

koplanar sind, werden diese Absorptionen hier nicht als Normalschwingungen betrachtet und somit auch nicht in der Normalkoordinatenanalyse berücksichtigt.

Die verhältnismäßig starken Absorptionen im CH_2-Deformationsbereich (1490 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}) lassen sich wegen ihrer gut aufgelösten Bandenkontur (s. Abb. 56) relativ einfach den beiden Symmetrierassen zuordnen. So sollten die Banden bei 1473 cm^{-1}, 1453 cm^{-1} und die sehr intensive bei 1449 cm^{-1} zur Rasse A' gehören, während die Linien bei 1466 cm^{-1}, 1458 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} als zur Rasse A'' gehörig interpretiert werden. Da in der Rasse A'' nur zwei CH_2-scissoring Schwingungen möglich sind, dürfte eine dieser drei Banden der NH-Deformation zuzuordnen sein (20). Aufschluß darüber soll die Normalkoordinatenanalyse geben.

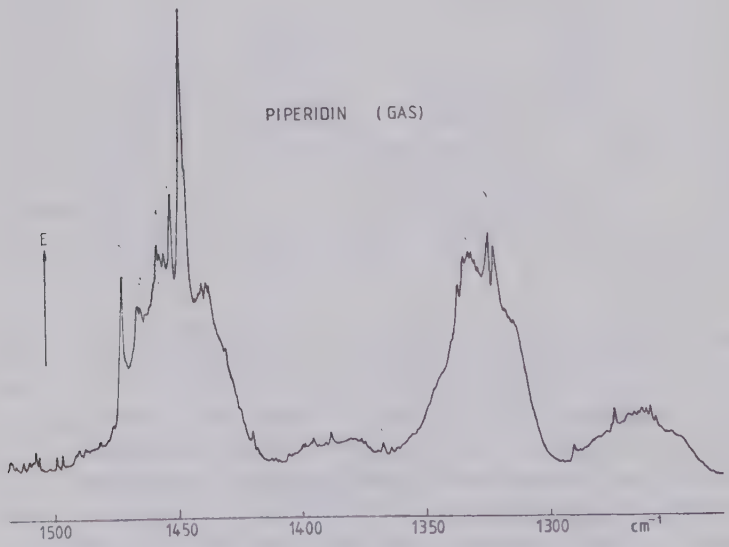


Abb. 56 Feinvermessung des CH_2-Deformationsbereiches bei einer Schichtdicke von 3.75 m und Gleichgewichtsdampfdruck

Die Zuordnung der Absoptionen zu den beiden Symmetrierassen im mittleren (1400 cm^{-1} - 800 cm^{-1}) und unteren Frequenzbereich (800 cm^{-1} - 350 cm^{-1}) erweist sich als schwierig, da die Bandenkonturen z. T. durch starke Oberlagerung einzelner Schwingungen erheblich verwischt sind, wie die Abbildungen dieser Frequenzbereiche zeigen (Abb. 57 - 60). In diesen Fällen wird die Zuordnung zu den Symmetrierassen durch Vergleich mit Literaturdaten (100 - 106) getroffen.

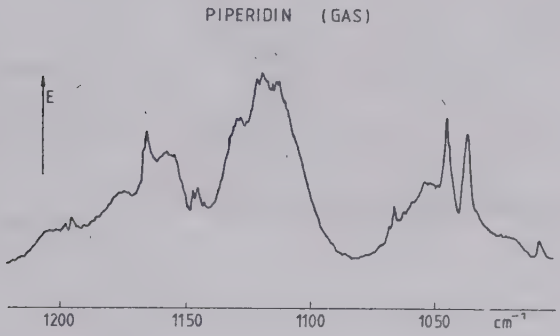


Abb. 57 Feinvermessung in der Gasphase (Schichtdicke: 3.75 m)

Einige Absorptionen im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 600 cm^{-1} wurden nicht berücksichtigt, da sie in den Arbeiten über Piperidin nirgends auftreten und weil sie relativ schwach sind. Es könnte aber sein, daß diese Absorptionen von Gerüstschwingungen der axialen Konformation herrühren, da MW-Untersuchungen ergeben haben (113), daß beim Obergang vom äquatorialen zum axialen Konformeren der Ring wesentlich ebener wird, was sich nur durch eine Änderung der Innenwinkel im Ring erklären läßt.
Diese Strukturänderungen sollten sich natürlich auch in einem etwas anderen Aussehen des Schwingungsspektrums wiederspiegeln.

Wie sich die Frequenzen für die Gerüstschwingungen, die CH_2-Gruppenschwingungen (wagging, twisting, rocking) und die NH-Deformationen den beiden Symmetrierassen zuordnen lassen, ist Tabelle 10 zu entnehmen (S. 107).

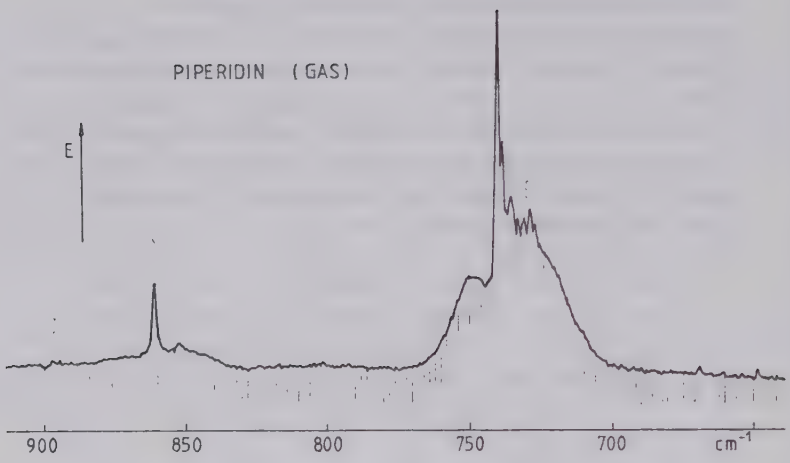


Abb. 58 Feinvermessung, Schichtdicke: 0.75 m

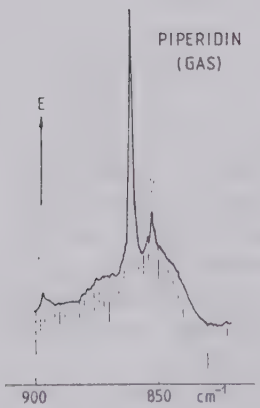


Abb. 59 Feinvermessung
Schichtdicke: 3.75 m

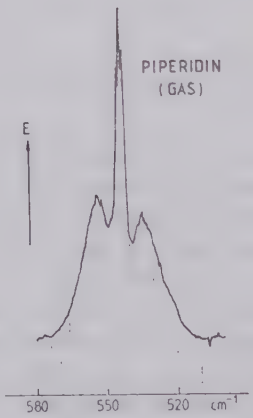


Abb. 60 Feinvermessung
Schichtdicke: 3.75 m

Die beiden niederfrequenten Gerüstschwingungen bei 242 cm^{-1} und 254 cm^{-1} stammen aus FIR-Messungen in der Gasphase. Abbildung 61 zeigt das Gasspektrum des Piperidins.

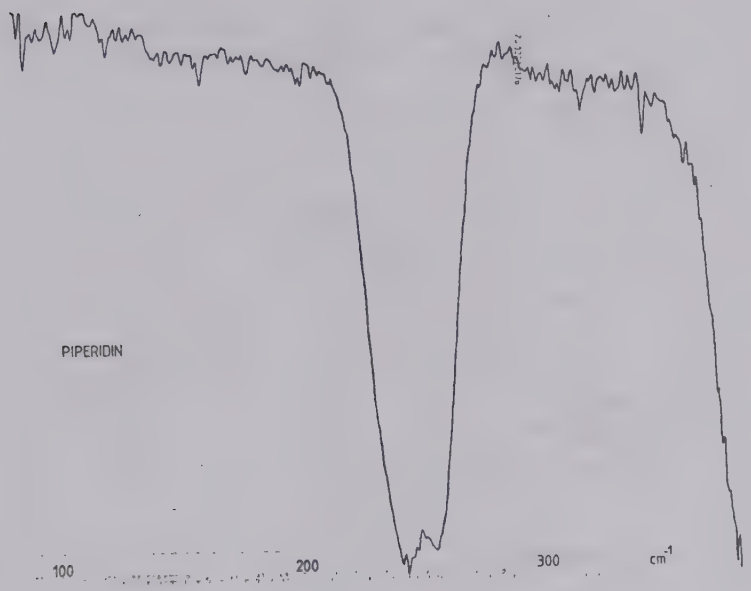


Abb. 61 FIR-Gasspektrum aufgenommen bei einer Weglänge von 5.50 m und einer Auflösung von $\Delta\nu = 2\ cm^{-1}$ (Gleichgewichtsdampfdruck des Piperidins in der Zelle)

Da bereits in der Gasphase H-Brücken gebundene Eigenassoziate des Piperidins nachzuweisen waren, wie die Abbildung des NH-Bereiches (Abb. 54) zeigt, wurde beim Piperidin die Konzentrationsabhängigkeit in der Matrix genauer untersucht. Dazu wurden folgende Mischungsverhältnisse hergestellt: Piperidin/ N_2 (A/M) = 1:50, 1:100, 1:300 und 1:500. Die Spektren dieser Mischungen wurden im NH-Valenzbereich mit den Gasspektren verglichen.

Außerdem wurden für jedes Mischungsverhältnis die Spektren der ungetemperten und der getemperten Matrix aufgenommen. In den Abbildungen 62 und 63 sind die Spektren zusammen mit dem der Gasphase für den NH-Valenzbereich wiedergegeben.

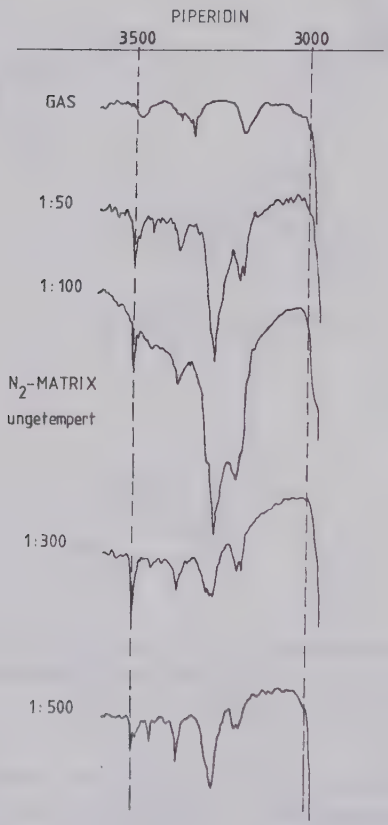


Abb. 62 NH-Valenzbereich in der Gasphase und in der Matrix bei verschiedenen Konzentrationen (ungetempert)

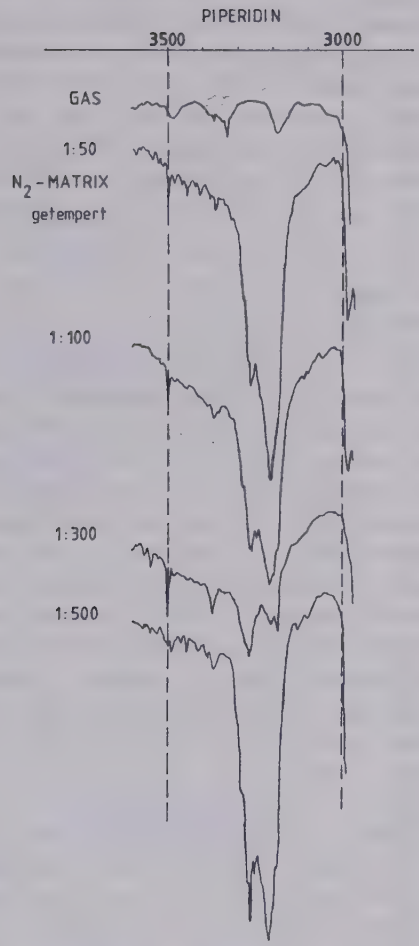


Abb. 63 NH-Valenzbereich in der Gasphase und in der Matrix bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (getempert)

Rein qualitativ betrachtet nimmt die Konzentration an Eigenassoziat bei höherer Verdünnung ab. Nach dem Tempern ist die freie NH-Valenz kaum noch nachzuweisen. Dafür werden die Eigenassoziatbanden verhältnismäßig intensiv. Vergleicht man weiter die Frequenzlagen der Banden in der Gasphase mit denen in der Matrix, dann stellt man fest, daß in der Gasphase wegen der stärkeren Verschiebung der Assoziatbande zu kleineren Wellenzahlen neben monomerem Piperidin ($\nu_{NH\ (mon.)}$ = 3369.5 cm^{-1} bzw. 3330.6 cm^{-1}) höhere Selbstassoziate ($\nu_{NH\ (ass.)}$ = 3181 cm^{-1}) vorliegen als in der ungetemperten Matrix.
Beim Mischungsverhältnis A/M = 1:50 ist die stärkste Absorption bei $\nu_{NH\ (ass.)}$ = 3268 cm^{-1}, also bei höherer Frequenz als in der Gasphase. Diese Bande nimmt mit steigender Verdünnung an Intensität und Schärfe zu, während die Absorption bei 3185 cm^{-1} relativ dazu schwächer wird. Das deutet darauf hin, daß die höherfrequente Absorption niederen Selbstassoziaten, wahrscheinlich Dimeren und Trimeren zuzuordnen ist. Daneben sind aber auch höhere Assoziate vorhanden. Beim Tempern der Matrizen verschiebt sich das Maximum der Intensität eindeutig zu Gunsten höherer Eigenassoziate. Die freie NH-Valenzschwingung läßt sich praktisch nicht mehr nachweisen. Ob niedere oder höhere Assoziate bevorzugt gebildet werden, hängt auch von der Temperatur ab, bei der die Matrix getempert wird. So wurde z. B. die Matrix des Mischungsverhältnisses 1:300 nur bei 20 K getempert, weshalb hier fast ausschließlich niedere Assoziate vorliegen.
Nach Untersuchungen über Eigenassoziatbildung von Piperidin in CCl_4-Lösung (102) sollte das 1:1 Selbstassoziat bei 3285 cm^{-1} liegen. Pentin et al. (115) schlagen ein cyclisches Tetrameres vor, dessen verschobene NH-Valenz in der flüssigen und festen Phase bei 3280 cm^{-1} liegen sollte. Janossy et al (117) interpretieren die Absorption bei 3380 cm^{-1} in CCl_4-Lösung als freie NH-Valenz und die bei ca. 3300 cm^{-1} als die durch Dimerenbildung verschobene.

Die Übersichtsspektren der ungetemperten und getemperten Matrix sind in den folgenden Abbildungen (Abb. 64 und 65) wiedergegeben,

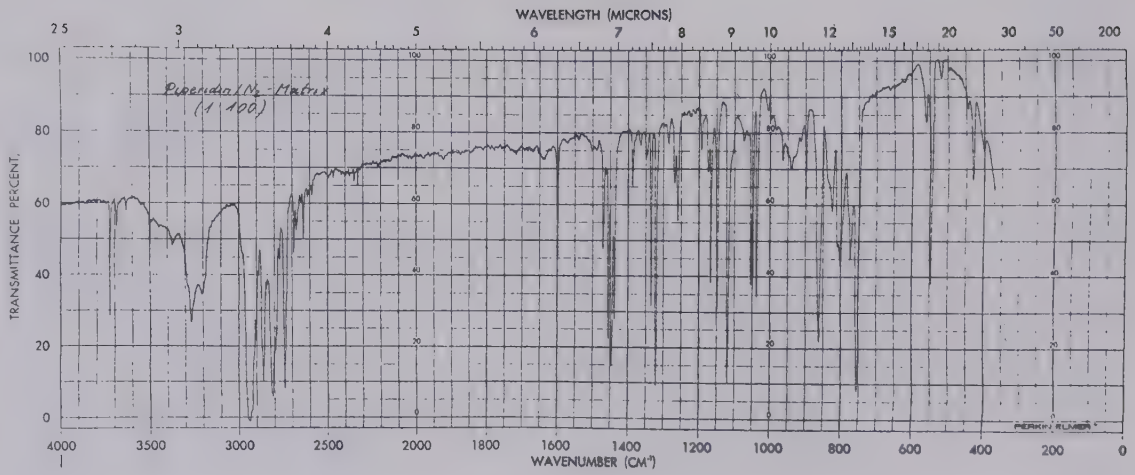


Abb. 64 Übersichtsspektum des Piperidins in einer N_2-Matrix bei einer Schichtdicke von 6610 µmol

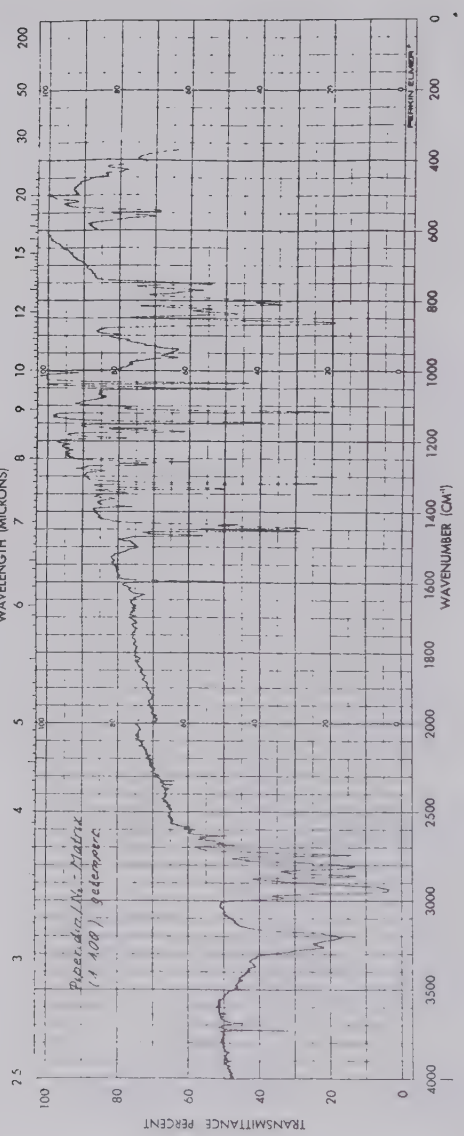


Abb. 65 Übersichtsspektrum des Piperidins in einer N_2-Matrix nach dem Tempern bei 25 K
(Schichtdicke: 6610 µ mol)

Auch hier wurde der gesamte Frequenzbereich feinvermessen. Wie die Abbildungen der Feinaufnahmen (Abb.66-71) zeigen, ändert sich beim Tempern mehr, als man auf Grund der Übersichtsspektren erwartet.

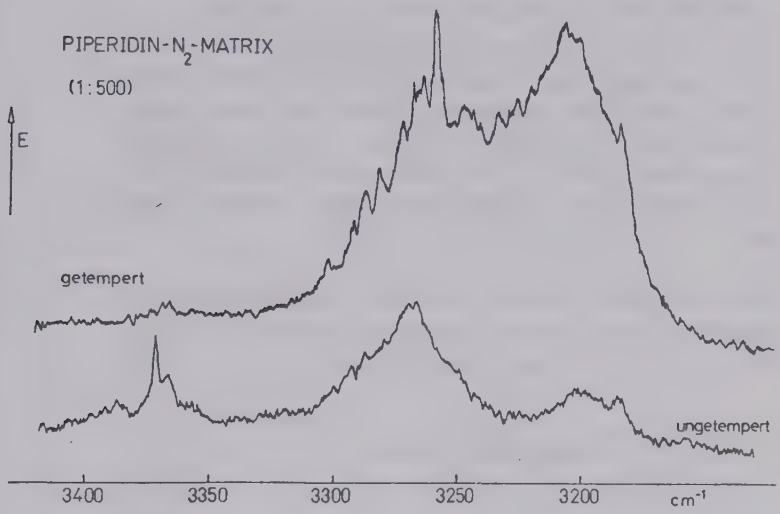


Abb. 66 Feinvermessung des NH-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke von 6610 µ mol und 5-facher Ordinatenspreizung für das ungetemperte und 2.5-facher Spreizung für das getemperte Spektrum. Abszissenspreizung: 10-fach

Im Gegensatz zur Gasphase ist im NH-Valenzbereich in der N_2-Matrix im Spektrum nur eine NH-Absorption bei 3372 cm^{-1} nachzuweisen, wie Abbildung 66 zeigt. Daraus kann man schließen, daß in der Matrix nur eine Konformation, vermutlich die äquatoriale stabil ist.

Die Bande bei 3372 cm^{-1} besitzt auf der niederfrequenten Flanke eine Schulter, die als ungebundene NH-Valenzschwingung des dimeren Selbstassoziates ("open end") gedeutet werden kann.

Vergleicht man das ungetemperte und getemperte Matrixspektrum in diesem Frequenzbereich, dann stellt man fest, daß die freie NH-Valenzschwingung beim Tempern ganz verschwindet. Dafür nehmen die breiten Assoziatbanden an Intensität und Feinstruktur deutlich zu. Die Hauptmaxima liegen bei 3259.4 cm^{-1} und 3205 cm^{-1}. Das 1:1 Selbstassoziat wird der schwächeren Bande bei 3288 cm^{-1} zugeordnet, die erst nach dem Tempern zu erkennen ist.

Diese Interpretation stimmt mit dem von Lutskii et al. (102) veröffentlichten Ergebnis überein. Wenn cyclische Tetramere vorliegen sollten (115), dann müßten sie eher der starken Absorption bei 3259.4 cm^{-1} zugeordnet werden. Auch die Zuordnung der Dimeren bei ca. 3300 cm^{-1} (117) scheint nicht zu stimmen. In diesem Frequenzbereich sollten bereits höhere Assoziate vorliegen.

Im CH-Valenzbereich sind die Matrixbanden teilweise leicht aufgespalten, ändern sich aber beim Tempern praktisch nicht, wie der folgenden Abbildung zu entnehmen ist.

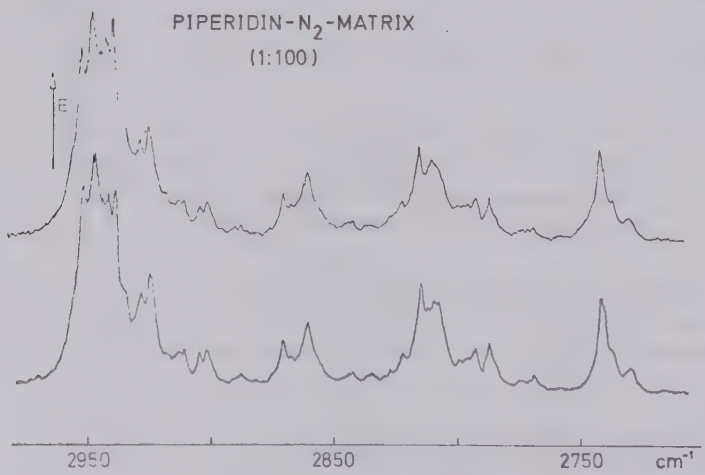


Abb. 67 Feinvermessung des CH-Bereiches bei 1102 µmol Schichtdicke

Auch im Deformationsbereich zeigen die Absorptionslinien eine leichte Aufspaltung. Beim Tempern ändern sich die Intensitätsverhältnisse zum Teil stark, wie aus den Abbildungen dieser Frequenzbereiche hervorgeht.

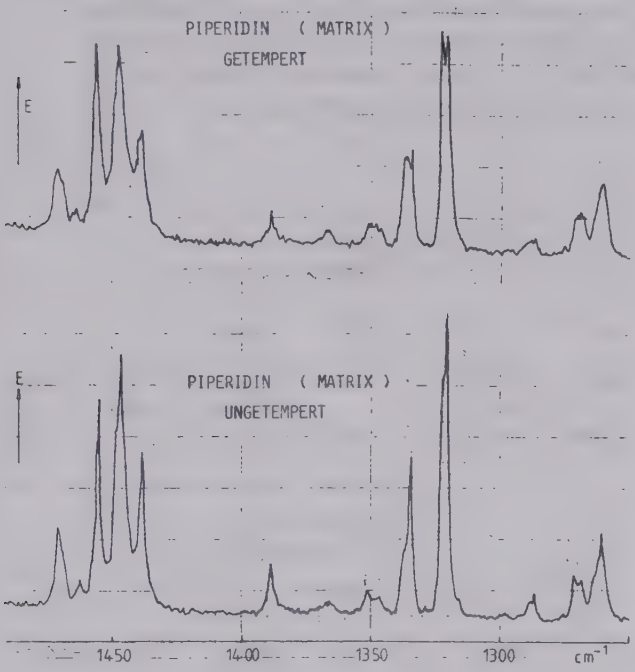


Abb. 68 Feinvermessung des Mischungsverhältnisses A/M = 1:100 bei einer Schichtdicke von 2247 µ mol

Die Banden bei 1334 cm^{-1}, 1167 cm^{-1}, 1048 cm^{-1}, 757 cm^{-1} und 547 cm^{-1} verlieren an Intensität, während die Banden bei 1336 cm^{-1}, 1175 cm^{-1}, 840 cm^{-1} und 827 cm^{-1} stark an Intensität gewinnen. Die Bande bei 1320 cm^{-1} ist nach dem Tempern schwächer und aufgespalten. Die Absorption bei 900 cm^{-1} verschwindet beim Tempern

fast ganz. Dafür zeigt die Bande bei 944 cm^{-1} mehr Struktur. Auch die Linien bei 812 cm^{-1} und 803 cm^{-1} werden beim Tempern etwas stärker. Dagegen werden die niederfrequenten Absorptionen schwächer und weniger strukturiert. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Banden beim Tempern breiter werden.

Die deutlichsten Änderungen scheinen gerade bei den Banden aufzutreten, bei denen nach der Normalkoordinatenanalyse die NH-Deformatiosschwingungen und die CN- und CC-Streckschwingungen des Ringgerüstes stark eingehen. Neue Banden treten beim Tempern nur im schon beschiebenen NH-Valenzbereich auf.

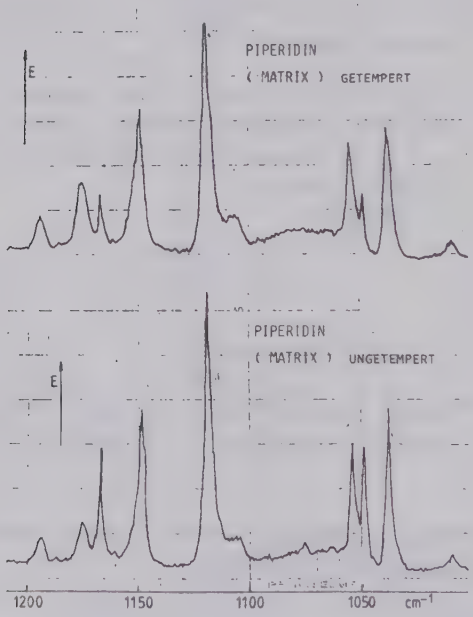


Abb. 69 Feinvermessung der Mischung 1:100 bei einer Schichtdicke von 2247 µmol

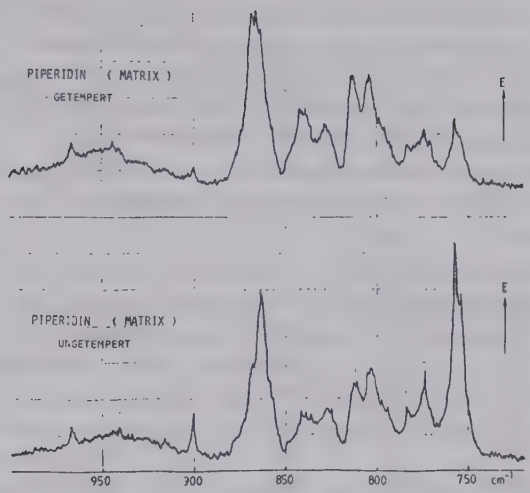


Abb. 70 Feinvermessung der Mischung 1:100 bei einer Schichtdicke von 2247 µmol

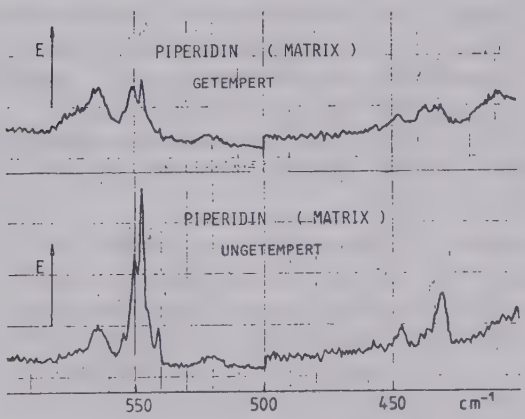


Abb. 71 Feinvermessung der Mischung 1:100 bei 2247 µmol Schichtdicke

Die Normalkoordinatenanalyse wurde mit Strukturdaten von Vedal et al. (103) nur für die äquatoriale Konformation durchgeführt. Scott (105) hat bei seinem Versuch einer Normalkoordinatenanalyse des Piperidins festgestellt, daß eine vernünftige und befriedigende Anpassung nur für die äquatoriale Konformation erhalten werden kann. Außerdem wurden bei den für Pyrrolidin durchgeführten Vorwärtsrechnungen keine allzu großen Unterschiede zwischen der axialen und äquatorialen Konformation festgestellt.

Für die NH-Valenzschwingung und die CH-Streckschwingungen ergab die Normalkoodinatenanalyse nahezu vollständige Entkopplung von den anderen Schwingungen. Die NH-Deformationsschwingungen dagegen sind, wie auch beim Azetidin, so stark mit den CH_2-scissoring Schwingungen gekoppelt, daß eine eindeutige Zuordnung von Frequenz und Gruppenschwingung in der Rasse A'' fast unmöglich erscheint.
Starke Kopplungen findet man auch zwischen Gerüst- und CH_2-Deformationsschwingungen, sowie der CH_2-Deformationsschwingungen untereinander.
Relativ gut und eindeutig werden die drei CH_2-scissoring Bewegungen der Rasse A' durch die Rechnung beschrieben. Auch die NH-Deformation der Rasse A' läßt sich auf Grund der Normalkoordinatenanalyse der Frequenz bei 740 cm^{-1} zuordnen (115). Dagegen scheint eine eindeutige Interpretation von CH_2-wagging, -twisting und -rocking Schwingungen wie auch der Gerüstschwingungen zu ganz bestimmten Frequenzen auf Grund von Potentialenergieverteilung und Eigenvektormatrix nahezu unmöglich zu sein, da diese Bewegungen alle sehr stark mischen.

Eine im Vergleich mit den anderen untersuchten Molekülen mögliche und wahrscheinliche Interpretation des Spektrums ist in Tabelle 10 aufgeführt. Bei welchen Frequenzen diese Zuordnung von der anderer Arbeitsgruppen abweicht, kann durch Vergleich mit Tabelle 11 festgestellt werden. In dieser Tabelle sind die Ergebnisse von Tschamler, Voetter (116), Vedal et al. (103) und Titova et al. (104) zusammengestellt.

Tabelle 10

Rasse A'

Zuordnung	Gas $\nu_{exp.}$	$\nu_{ber.}$	Matrix $\nu_{exp.}$
NH str.	3369.5	3370.0	3372.
CH str. as.	2945	2940.5	2947
CH str. as.	--	2900.5	2925
CH str. as.	2889	2888.2	2910.5
CH str. s.	2870	2868.8	2870
CH str. s.	2814	2813.2	2814
CH str. s.	2807	2802.2	2792
CH_2 sc.	1473	1467.4	1471
CH_2 sc.	1453	1456.4	1455
CH_2 sc.	1449	1449.3	1446
CH_2 sc.+ CH_2 wag.	1388	1388.2	1388
CH_2 sc.+ CH_2 tw.	1336.5	1333.1	1346.5
CH_2 wag.+ tw.+rock.+ tors.	1274	1267.6	1271
CH_2 tw.+ CH_2 rock.	1166.5	1196.9	1167
CH_2 tw.	1122	1144.6	1118
CH_2 rock	1046.5	1044.5	1048
CH_2 rock.	1037.8	1013.6	1038
CH_2 wag.	897	884.3	900
CH_2 wag.	861	855.8	863
Ring	--	792.4	803
NH def.	740.5	733.7	757
Ring	543	575	547
Ring	431	424.7	431
tors.	402	380	
tors.	242	247.7	

Fortsetzung Tabelle 10

Rasse A''

	Gas		Matrix
Zuordnung	$\nu_{exp.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{exp.}$
CH str.	2935	2938.1	2939.5
CH str.	--	2893.5	2901
CH str.	2863.5	2867.8	2860
CH str.	2796	2802.1	2787
CH_2 sc.+ NH def.	1466	1488.8	1463
CH_2 sc.	1458	1458.5	--
CH_2 sc.+ CH_2 wag.	1440	1436.9	1438
CH_2 sc.+ NH def.	1368	1362.2	1366
CH_2 sc.+ tw.+ wag.	1332	1338.9	1334
CH_2 wag.+ CH_2 tw.	1323	1314.8	1320
CH_2 tw.	1260	1266.9	1260.5
CH_2 wag.+ CH_2 tw.	1196.5	1193.3	1194
CH_2 tw.	1146.5	1123.3	1148.5
CH_2 rock	1066	1063.8	1054
CH_2 wag.	1008	982.3	1009
Ring + CH_2 rock.	--	880.5	868
CH_2 wag.	854	850.9	868
Ring + CH_2 rock.	815	826.5	812
tors.	447	437.3	447
tors.	254	245.8	

Tabelle 11

Rasse A'

Zuordnung	Tschamler $\nu_{exp.}$	Titova $\nu_{ber.}$	Vedal $\nu_{exp.}$
NH str.	3339	3344	3342
CH str.	3030	2943	2947
CH str.	2934	2936	2931
CH str.	2890	2876	2917
CH str.	2857	2870	2887
CH str.	2802	2802	2850
CH str.	2726	2741	2730
CH_2 sc.	1472	1467	1476
CH_2 sc.	1448	1453	1452
CH_2 sc.	1440	1449	1444
NH def.	827	761	743
CH_2 wag.	1323	1330	1386
CH_2 wag.	1283	1279	1365
CH_2 tw.	1163	1237	1266
CH_2 tw.	1006	1209	1164
CH_2 tw.		1131	
CH_2 rock.	948	1006	1006
CH_2 rock.	855		964
CH_2 rock.	782	820	853
Gerüst	1034	1077	1035
Gerüst	858	914	859
Gerüst	817	810	822
Gerüst		525	546
Gerüst	440	446	432
Gerüst	400	316	404
Gerüst	243	189	258

Fortsetzung Tabelle 11

Rasse A''

Zuordnung	Tschamler $\nu_{exp.}$	Titova $\nu_{ber.}$	Vedal $\nu_{exp.}$
CH str.		2937	2940
CH str.		2872	2902
CH str.		2799	2850
CH str.		2740	2720
CH_2 sc.		1464	1468
CH_2 sc.		1451	1460
NH def.	898	1408	1436
CH_2 wag.	1384		1346
CH_2 wag.	1340	1304	1332
CH_2 wag.	1263	1280	1318
CH_2 tw.	1193	1226	1285
CH_2 tw.	1006	1163	1258
CH_2 rock.	791	1073	1105
CH_2 rock.			1146
CH_2 rock	754	918	810
Gerüst	1117	1112	1115
Gerüst	1050	1091	1052
Gerüst	937	880	874
Gerüst		767	
Gerüst	440	449	445
Gerüst	299	183	273

Kraftfeld

Bei der Aufstellung der Kraftkonstantenmatrix wurde, wie bei den anderen Molekülen auch, von einem reinen Diagonalkraftfeld ausgegangen. Die Valenzkraftkonstanten für Cyclohexanon von Fuhrer et al. (119) dienten als Startwerte. Zur Vermeidung allzu großer Willkür, wurden auch hier möglichst wenig Außerdiagonalkraftkonstanten eingeführt. Nach Möglichkeit wurden dieselben Wechselwirkungen verwendet wie bei den anderen Molekülen, um die durch die Anpassung erhaltenen Kraftkonstanten einigermaßen miteinander vergleichen zu können.

Als Ergebnis der Anpassungsrechnung erhielt man ein Kraftfeld, das die Frequenzen bis auf wenige Ausnahmen gut wiedergibt.

Die Kraftkonstanten befinden sich durchaus in der erwarteten Größenordnung. Sie sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Schwierigkeiten bereiteten auch hier die Anpassungen der Kraftkonstanten des Ringgerüstes, also der Kraftkonstanten für die Abstände und die Innenwinkel im Ringgerüst, obwohl die Kopplungen beim Sechsring eigentlich schwächer sein sollten als bei den kleineren Ringen.

Welche inneren Koordinaten bei der Normalkoordinatenanalyse verwendet wurden, ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.

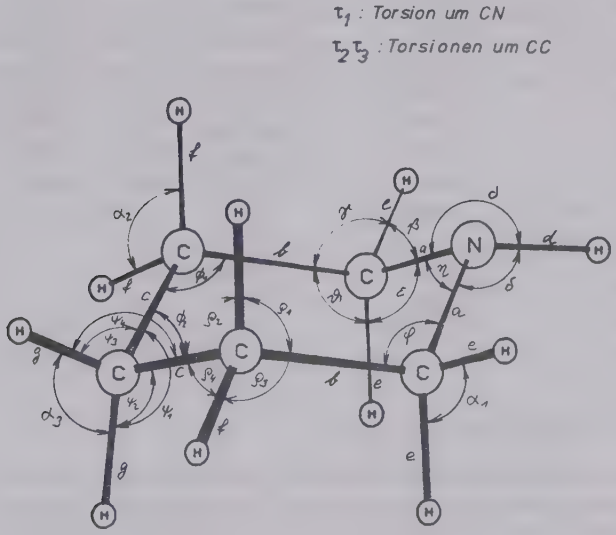


Abb. 72 Definition der inneren Koordinaten

Tabelle 12

Kraftkonstanten

f_{CN}		4.722	$f_{CN/CN}$		0.7634
f_{CC}		4.4016	$f_{CN/CN}$		0.2612
f_{CC}		4.3106	$f_{CC/CC}$		-0.114
f_{NH}		6.2724	$f_{CH/CN}$		0.2069
f_{CH}		4.5969	$f_{CH/CC}$		-0.0492
f_{CH}		4.4171	$f_{CH/CC}$		0.0356
f_{CH}		4.4306	$f_{CNH/CNH}$	(δ/δ)	0.0039
f_{CNH}		0.6215	$f_{HCN/HCC}$	$(\beta\beta/\gamma)$	0.1388
f_{HCH}	(α_+)	0.4959	$f_{HCC/HCC}$	$(\beta/\beta)(\gamma/\gamma_2)$	0.1408
f_{HCC}		0.7046	$f_{HCN/HCN}$	(ε/ϑ)	-0.016
f_{HCN}		0.6647	$f_{HCC/HCC}$	(γ/ϑ)	-0.1026
f_{HCH}	(α_2)	0.4705	$f_{HCC/HCC}$	(β_1/β_3)	-0.1979
f_{HCC}		0.7135	$f_{HCC/HCC}$	(β_1/β_2)	-0.086
f_{HCH}	(α_3)	0.4806	$f_{HCC/H'CC}$	(β/γ)	-0.0734
f_{HCC}		0.7648	$f_{HCC/H'CC}$	(β_3/ϑ)	-0.0715
f_{CNC}		1.0271	$f_{HCC/H'CC}$	(β_1/γ_1)	-0.0618
f_{NCC}		1.0112	$f_{HCC/H'CC}$	(β_1/γ_2)	-0.0379
f_{CCC}	(ϕ_1)	0.8479			
f_{CCC}	(ϕ_2)	0.7593			
$f_{tors.1}$		0.1404			
$f_{tors.2}$		0.1452			
$f_{tors.3}$		0.1186			

Schwingungsspektrum des Acetons

Aceton wurde von verschiedenen Autoren spektroskopisch eingehend in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand untersucht. Es wurden FIR- (120), IR- (121-124), Raman- (125, 126) und MW- (127, 128) Messungen durchgeführt. Vor allem die Spektren im niederfrequenten Schwingungsbereich der Gerüstschwingungen wurden dabei verschieden zugeordnet und interpretiert. Da in der Literatur nur unvollständige IR-Spektren von Aceton in einer Argonmatrix (122) vorlagen, wurde diese Substanz in der vorliegenden Arbeit in einer Stickstoffmatrix eingehend untersucht. Dabei gelang es auch, ein

Spektrum von wasserfreiem Aceton im Mischungsverhältnis Aceton/N_2 = 1:300 aufzunehmen. Außerdem wurden Spektren der Mischungsverhältnisse 1:50, 1:100 und 1:250 im Frequenzbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 350 cm^{-1} untersucht. Dabei wurden immer die Spektren der ungetemperten und der getemperten Matrix miteinander verglichen. Während sich die Spektren der verschiedenen Konzentrationen praktisch nicht unterscheiden, findet man beim Vergleich der Spektren der ungetemperten Matrix mit denen der getemperten einige Änderungen, wie aus den Abbildungen einiger feinvermessener Banden leicht zu erkennen ist.

Im oberen Frequenzbereich zwischen 3500 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} verliert die Bande bei 3434 cm^{-1} beim Tempern an Intensität. Dafür nimmt die Absorption bei 3422 cm^{-1} an Intensität zu. Bei stärkerem Tempern verschwindet die als Oberschwingung der C=O-Valenzschwingung zu interpretierende Bande bei 3434 cm^{-1} ganz zu Gunsten der bei 3422 cm^{-1}. Die folgende Abbildung zeigt diesen Frequenzbereich.

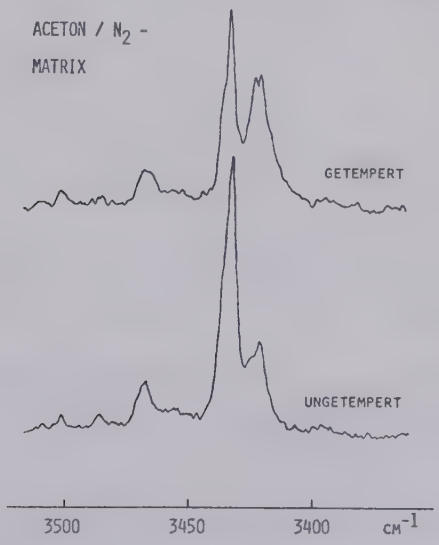


Abb. 73 Feinvermessung des Mischungsverhältnisses 1:300

Im mittleren Frequenzbereich wird die Absorption bei 1723 cm^{-1} beim Tempern auf der niederfrequenten Flanke etwas breiter, wie die Abbildung dieser C=O-Valenzbande zeigt.

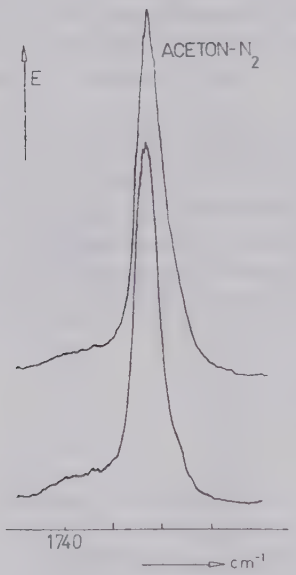


Abb. 74 Feinvermessung des C=O-Bereiches mit einer Schichtdicke von 529 µmol beim Mischungsverhältnis 1:250. Obere Kurve getempert, untere ungetempert.

Die Banden bei 1435 cm^{-1} und 1444 cm^{-1} verlieren beim Tempern ihre deutliche Struktur. Die Absorptionslinie bei 1414 cm^{-1} wird beim Tempern um etwa 4 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Sie zeigt dann eine leichte Aufspaltung. Die aufgespaltene Bande bei 1356.8 / 1355.5 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1353 cm^{-1} verschwindet beim Tempern ganz zu Gunsten der Linie bei 1353.4 cm^{-1}. Abbildung 75 zeigt den Frequenzbereich zwischen 1460 cm^{-1} und 1350 cm^{-1}.

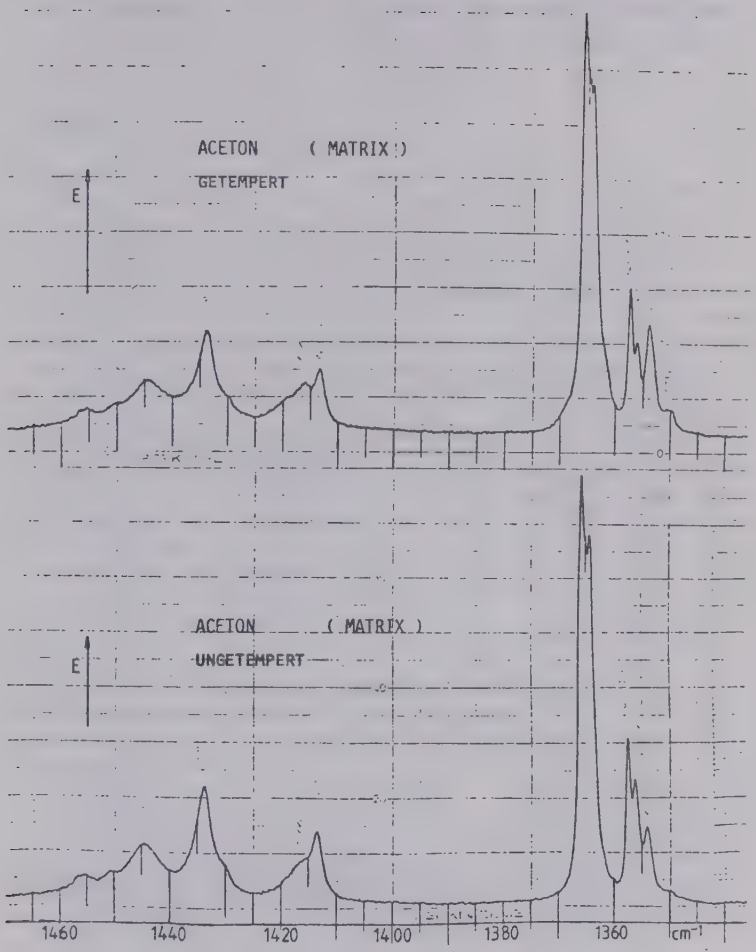


Abb. 75 Feinvermessung der Mischung 1:300 bei einer Schichtdicke von 529 µmol

Auch die scharfe Absorption bei 1222.5 cm^{-1} verliert nahezu ihre gesamte Intensität. Dafür wird die vorher schwache Bande bei 1228.5 cm^{-1} stärker und spaltet auf. Die Absorptionslinie bei 532 cm^{-2} ist nach dem Tempern um ca. 2 cm^{-1} zu höherer Frequenz verschoben, etwas schwächer , dafür aber breiter.

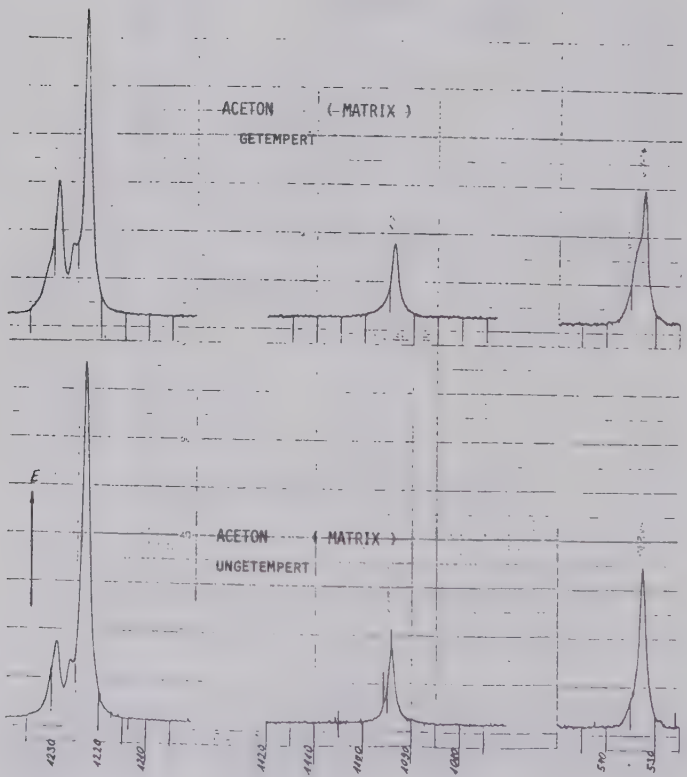


Abb. 76 Feinvermessung der Mischung 1:300 bei einer Schichtdicke von 529 µmol

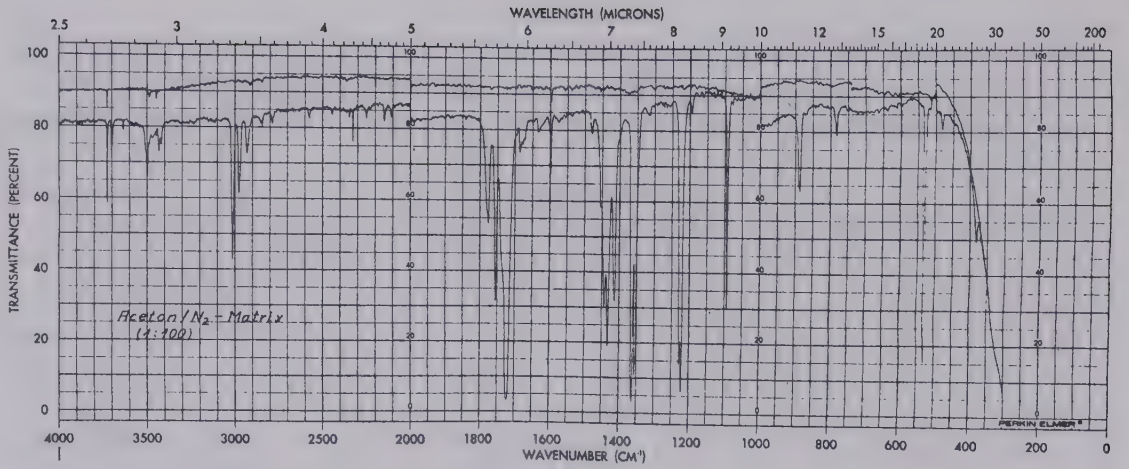


Abb. 77 Übersichtsspektrum des Aceton in einer N_2-Matrix. Mischungsverhältnis 1:100
Schichtdicke ca. 880 µmol. Die Matrix enthält noch Spuren von Wasser.

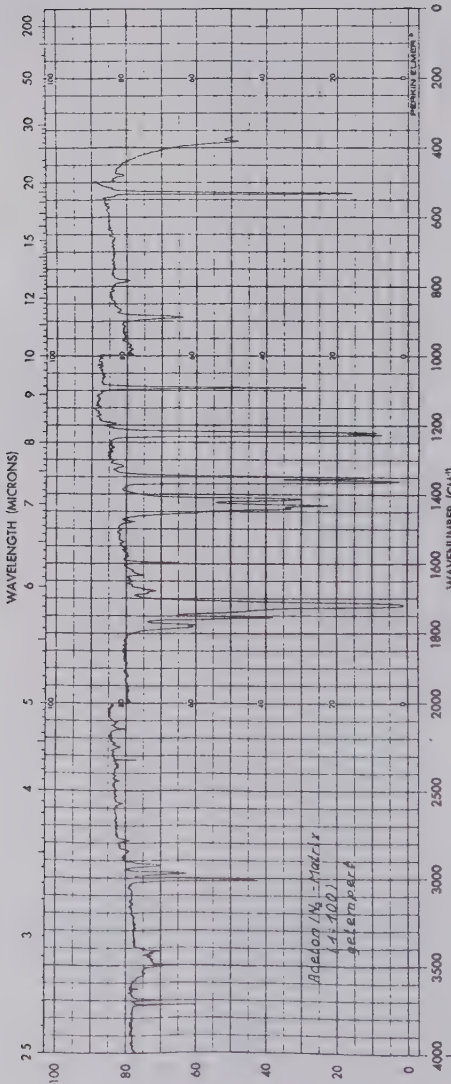


Abb. 78 Übersichtsspektrum (getempert) des Acetons in einer N_2-Matrix im Mischungsverhältnis 1:100 bei einer Schichtdicke von ca. 880 µmol. Die Matrix ist wasserhaltig.

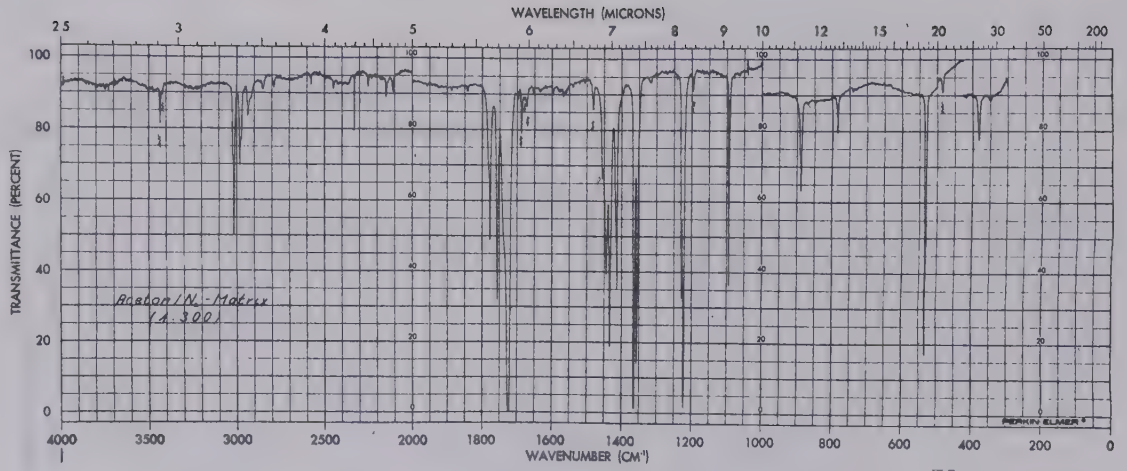


Abb. 79 Übersichtsspektrum des wasserfreien Acetons in einer N_2-Matrix im Mischungsverhältnis 1:300 bei einer Schichtdicke von ca.1322 µmol.

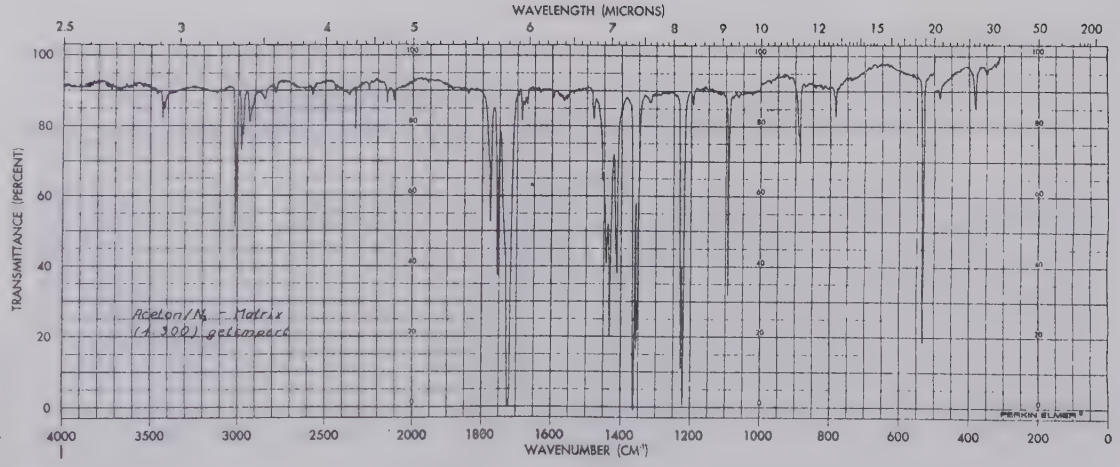


Abb. 80 Übersichtsspektrum des wasserfreien Acetons (getempert) im Mischungsverhältnis 1:300 bei einer Schichtdicke von ca. 1322 µmol.

Vergleicht man die Übersichtsspektren des wasserfreien Acetons (Abb. 79 + 80) mit denen, die noch Spuren von Wasser enthalten (Abb. 77 + 78), stellt man fest, daß sich die Spektren der wasserfreien Matrix im Deformationsschwingungsbereich wesentlich weniger ändern als die der wasserhaltigen.

Die auch im Übersichtsspektrum deutlich erkennbaren Absorptionen bei 1755 cm^{-1}, 1776 cm^{-1} und im Bereich zwischen 2330 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} dürften als Kombinationsschwingungen interpretiert werden. Sie wurden nicht genauer untersucht.

Die größten Unterschiede zwischen wasserhaltigem und -freiem Spektrum liegen im Frequenzbereich zwischen 3750 cm^{-1} und 3400 cm^{-1}. In Abbildung 81 und 82 sind Feinaufnahmen des H_2O-haltigen Spektrums wiedergegeben. Es tritt eine ganze Reihe von Banden auf, die sich im wasserfreien Spektrum nicht nachweisen lassen. Diese Absorptionen müssen dem reinen monomeren und dimeren Wasser sowie dem Komplex Aceton-Wasser zugeordnet werden.

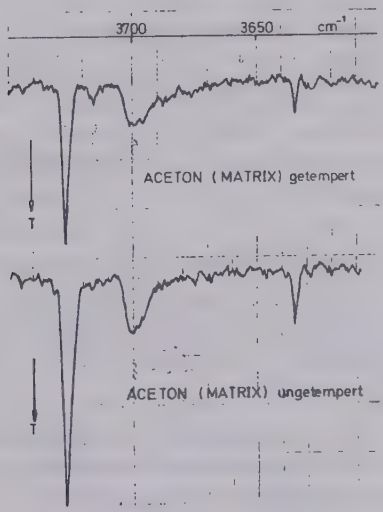


Abb. 81 Feinaufnahme der Mischung 1:50 bei einer Schichtdicke von 529 µmol und 10-facher Abszissenspreizung

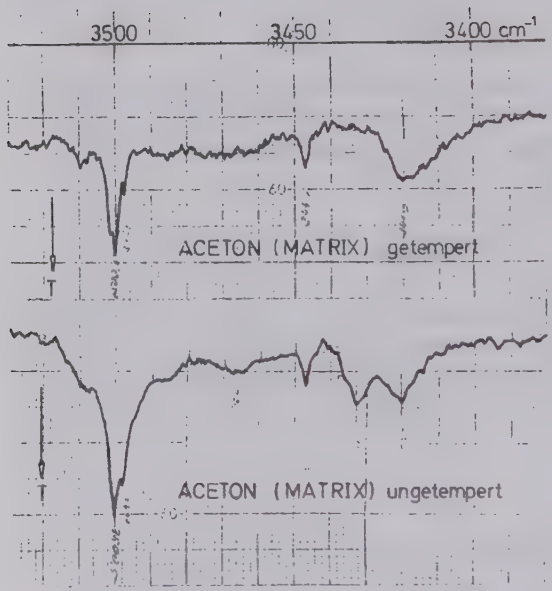


Abb. 82 Feinvermessung der Mischung 1:50 bei einer Schichtdicke von 529 µmol.

Die Bande bei 3500.5 cm^{-1} mit den niederfrequenten Schultern bei 3498 cm^{-1} und 3447.5 cm^{-1} wird beim Tempern schwächer, aber deutlicher strukturiert. Diese Bande dürfte nach Nelander (131) der gebundenen OH-Valenzschwingung ν_1 des Wassers zugeordnet werden, das mit Aceton einen Komplex bildet.

In Tabelle 13 sind die gemessenen Frequenzen den von Barnes et al. (129, 130) veröffentlichten Werten für die Selbstassoziate des Wassers, gemessen in einer N_2-Matrix, gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Tabelle 13

Meßwerte		Barnes et al.	
$\nu_{unget.}$	$\nu_{get.}$	ν	
3727	3727	3727	ν_3 mon.
	3715	3715	ν_3 Acc. dim.
3700	3700	3699	ν_3 Don. dim.
3634.8	3634.5	3635	ν_1 mon.
	3550	3550	ν_1 Don. dim.
3500.5	3500.5		
3498	3498		
3447.5	3447		
3433.4		3435	mult.
3421	3420		
1599	1599	1598	ν_2

Aus Strukturdaten von Swalen et al. (127) wurden mit dem Programm MODEL (29) die kartesischen Koordinaten berechnet. Obwohl Aceton eigentlich zur Punktgruppe C_{2v} gehört, wurde hier mit C_s-Symmetrie unter Annahme lokaler C_{3v}-Symmetrie für die beiden Methylgruppen und lokaler C_{2v}-Symmetrie für das Gesamtmolekül gerechnet, da die Komplexe mit den cyclischen Iminen diese Symmetrie besitzen. Aceton liegt dabei in der Symmetrieebene der Ringmoleküle.

Die Zuordnung der niederfrequenten Gerüstschwingungen im Aceton gibt Anlaß zu allerlei Verwirrung. So bevorzugen z. B. Dellepiane et al. (122), Forel et al. (123), Mirone (125) und Hollenstein, Günthard (132) die Zuordnung der C=O in plane Schwingung bei 530 cm^{-1}, der C=O out of plane Bewegung bei 490 cm^{-1} und der CCC-Winkeldeformation bei 390 cm^{-1}. Cossee, Schachtschneider (121) und Allkins, Lippincott (126) ordnen die C=O out of plane Schwingung der Frequenz bei 390 cm^{-1} und die CCC-Winkeldeformation bei 490 cm^{-1} zu.

Geht man davon aus, daß durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen einer C=O-Gruppe und einem Protonendonator nicht nur die C=O-Valenzschwingung, sondern in stärkerem Maße auch die C=O-Deformationsschwingung beeinflußt wird, was sich im Spektrum durch eine Frequenzverschiebung äußern sollte, dann muß nach den, bei den Komplexen zwischen Aceton und den gesättigten Stickstoffheterocyclen gefundenen experimentellen Ergebnissen, der von Cossee und Schachtschneider getroffenen Zuordnung der Vorzug gegeben werden.
In den FIR-Spektren der Komplexe findet man nach dem Tempern immer eine Frequenzverschiebung der Bande bei 385 cm^{-1} um ca. 5 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Für beide Zuordnungsmöglichkeiten wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Die Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Normalschwingungen sind zusammen mit den berechneten Frequenzen in Tabelle 14 zusammengefaßt.
Die Anpassung ist für beide Zuordnungsmöglichkeiten zufriedenstellend. Auch die Obereinstimmung der gemessenen und berechneten Frequenzen mit den in der Literatur veröffentlichten Daten ist, abgesehen von der unterschiedlichen Interpretation einiger Absorptionslinien , sehr gut.

Kraftfeld

Die aus der Anpassungsrechnung erhaltenen Kraftkonstanten liegen durchweg in der erwarteten Größenordnung. Die Werte für die Valenzkraftkonstanten unterscheiden sich nur unwesentlich von bereits veröffentlichten Valenzkraftfeldern für Aceton. Diese stammen von Cossee, Schachtschneider (121) und Hollenstein, Günthard (132). Die Unterschiede für die C=O-Valenzkraftkonstante und für die OCC-Winkelkraftkonstante sowie für die out of plane Kraftkonstante der C=O-Schwingung beruhen auf der unterschiedlichen Zuordnung der C=O out of plane Schwingung zu verschiedenen Frequenzen. Außerdem spielt die Einführung unterschiedlicher Wechselwirkungskraftkonstanten eine nicht unerhebliche Rolle, da durch sie die Diagonalkraftkonstanten merklich verändert werden können.

Tabelle 14

Rasse A'		I	II
Zuordnung	$\nu_{gem.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{ber.}$
CH str. as.	3021	3025	3025.7
CH str. as.	3015	3011.1	3011
CH str.	2937	2932.9	2932.1
CH str.	2920	2923.8	2923.8
C=O str.	1724	1724.6	1724.7
CH_3 def.	1434	1434.9	1439.1
CH_3 def.	1413	1412.2	1411.7
CH_3 def.	1365.6	1365.7	1362.7
CH_3 def.	1357.4	1361.6	1359.9
CC str.	1223.5	1221	1215.8
CH_3 def.	--	1000.2	1006.2
CH_3 def.	891	889.9	883.3
CC str.as.	787	787.8	787
CCC	532	530.7	528.7
OCC	484	486.3	
OCC*	384		387.3
Rasse A''			
CH str. as.	2980	2979.7	2970.4
CH str.	2970	2970.3	2970.4
CH_3 def.	1454	1457.9	1455.1
CH_3 def.	1444.5	1443.1	1443.7
CH_3 def.	1094	1093.1	1090.9
CH_3 def.	938	937.8	941
C=O def.	384	384.5	
C=O def.*	484		485.2
tors. 1	124.5	124.5	124.5
tors. 2	104.3	104.3	103.8

Die mit * bezeichneten Frequenzen sind die alternativen Zuordnungsvorschläge. Für die Normalkoordinatenanalyse der Komplexe wurde die unter II aufgeführte Zuordnung verwendet.

Die Wechselwirkungskraftkonstanten für die Wechselwirkungen zwischen den CC-Abständen und dem C=O-Abstand mit dem CC-Abstand sind stark von der Zuordnung der C=O out of plane Schwingung abhängig, wie aus der Tabelle für die Kraftkonstanten hervorgeht. In Tabelle 15 sind die Kraftfelder für beide Zuordnungsmöglichkeiten der C=O out of plane Schwingung angegeben.

Tabelle 15

Kraftkonstanten		I	II
$f_{C=O}$		9.0237	9.6626
f_{CC}		4.4811	4.3916
f_{CH}	(α)	4.9112	4.9091
f_{CH}	(c)	4.7808	4.7818
f_{OCC}		0.9331	0.5336
f_{CCC}		1.4369	1.5688
f_{HCC}	(α)	0.6814	0.7966
f_{HCC}	(β-γ)	0.5794	0.5373
f_{HCH}	(δ-ε)	0.4847	0.4787
f_{HCH}	(η)	0.4749	0.4741
f_{oop}		0.2188	0.3737
$f_{tors.}$		0.0239	0.0234
$f_{CC/CC}$		0.4314	0.1205
$f_{CC/CO}$		0.3201	0.7013
$f_{CH/CH}$		0.0451	0.0429
$f_{CH/CH}$		0.0698	0.0707
$f_{HCH/HCH}$	(δ/ε)	-0.0441	-0.0503
$f_{HCC/HCC}$	(β/γ)	-0.0708	-0.1019
$f_{HCC/HCC'}$	(β/β')	0.0587	0.0435
$f_{CH/CH'}$	($c/c' = \alpha/\alpha'$)	0.0134	0.0135
$f_{CCC/OCC}$	($\varkappa/\rho$)	-0.4229	-0.487
$f_{tors./tors.}$		0.0039	0.0044

Das Kraftfeld II gehört zur Zuordnung II und wurde bei der Normalkoordinatenanalyse der Komplexe unverändert übernommen.

Die für die Normalkoordinatenanalyse verwendeten inneren Koordinaten sind der folgenden Abbildung zu entnehmen.

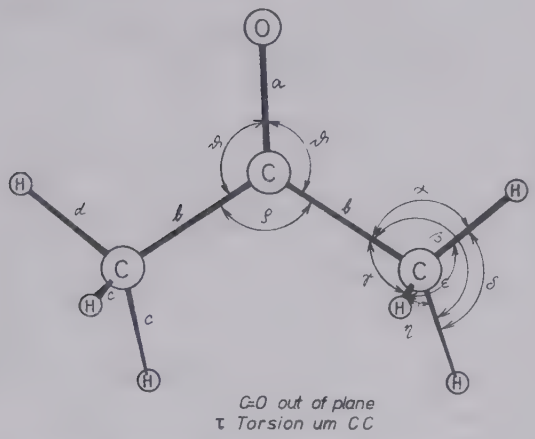


Abb. 83 Definition der inneren Koordinaten

Um die Frequenzen der beiden niederfrequenten Torsionsschwingungen der beiden Methylgruppen zu bekommen, wurden FIR-Gasspektren von Aceton aufgenommen. Abbildung 84 zeigt das FIR-Spektrum, das mit einer Auflösung von $\Delta\nu = 1\ cm^{-1}$ aufgenommen wurde.

In guter Übereinstimmung mit der Literatur (120) liegen die beiden Torsionsschwingungen bei 124.6 cm^{-1} und 104.3 cm^{-1}. Nach mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen (127, 128) werden die beiden Methyltorsionen bei diesen Frequenzen erwartet.

Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für die Torsionsaufspaltung der Moleküle des Typs $(CH_3)_2X$ (133) können die beiden Absorptionslinien dem Torsionsübergang $0 \rightarrow 1$ der beiden Methylrotatoren zugeordnet werden. Ohne Wechselwirkung zwischen den beiden Methylrotatoren wären die Torsionsniveaus entartet.

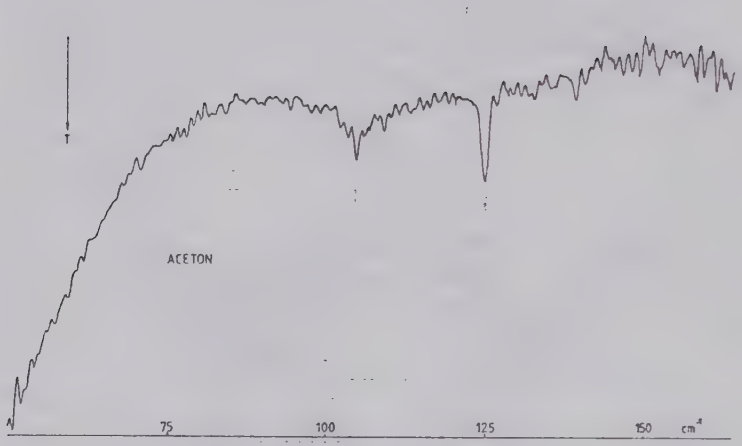


Abb. 84 FIR-Spektrum des Acetons in der Gasphase (Gleichgewichtsdampfdruck) bei einer Weglänge von 5.50 m und mit einer Auflösung von $\Delta\nu = 1\ cm^{-1}$

Durch die Wechselwirkungsenergie werden sie aufgespalten

$$E_{1,2} = E_0 \pm \frac{WW}{2}$$

Daraus folgt:

$$E_0 = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

Im Matrixspektrum des Acetons ist im Bereich zwischen 460 cm^{-1} und 20 cm^{-1} nur eine Absorptionslinie des Acetons nachweisbar. D. h. die beiden Kreisel beeinflussen sich nicht mehr. Gegenüber E_0 ist diese Linie zu niederer Frequenz verschoben.

Abbildung 85 zeigt das Matrixspektrum des Acetons im FIR-Bereich.

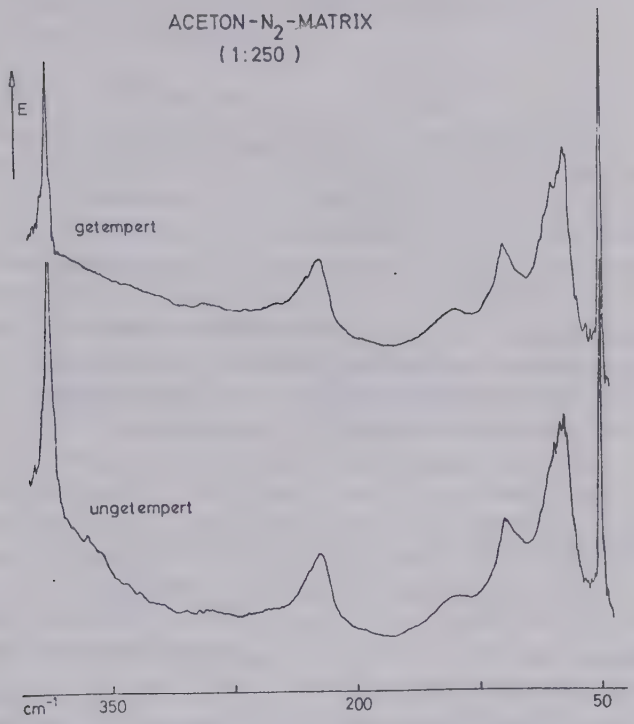


Abb. 85 FIR-Spektrum des Acetons bei einer Schichtdicke der Matrix von ca. 4406 µmol.

Die Banden bei 49 cm^{-1} und 71 cm^{-1} werden als Phononenbanden des Stickstoffs (134) interpretiert. Die breiten Absorptionen bei 145 cm^{-1} und 220 cm^{-1} sind nach Barnes et al. (129, 130) den monomeren Librationsschwingungen des Wassers um die c- bzw. a-Achse zuzuordnen. Bei 385 cm^{-1} liegt die C=O out of plane Deformationsschwingung des Acetons. Sind also nur noch die beiden Banden bei 79 cm^{-1} und 107 cm^{-1} zu deuten.

Für die Torsionsniveaus gilt in harmonischer Näherung die Formel

$$E_v = 3\,(V_2 \cdot F)^{1/2}\,(v + 1/2) \qquad (1)$$

mit

$$F = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot r I_\alpha} \qquad (2)$$

wobei I_α = Trägheitsmoment des C_3-Rotators

und

$$r = 1 - \sum \frac{\lambda i^2 \cdot I_\alpha}{I_i} \qquad (3)$$

wobei I_i = Trägheitsmoment des Gesamtmoleküls

Die Wechselwirkung des Moleküls mit der N_2-Matrix wird vermutlich zu einer Vergrößerung der effektiven Trägheitsmomente führen, d. h. das Trägheitsmoment des Gesamtmoleküls in der Matrix ist grösser als das in der Gasphase, also

$$I_i^{Matrix} > I_i^{Gas} \quad .$$

Aus (3) folgt dann, daß $r_{Gas} < r_{Matrix}$, aus (2), daß $F_{Gas} > F_{Matrix}$ und somit aus (1), daß $v_{Gas} > v_{Matrix}$.

Das Hinderungspotential V_3 und das Trägheitsmoment des Methylrotators I_α ändern sich dabei nicht.

Die Torsionsfrequenzen in der Matrix sind also zu niederen Wellenzahlen verschoben. Da nur der Grundzustand besetzt ist und keine Wechselwirkung zwischen den beiden Methylrotatoren mehr möglich ist, wird die Absorption bei 107 cm^{-1} der "Torsionsbewegung" $v = 0 \rightarrow 1$ der CH_3 Gruppen zugeordnet. Die Interpretation der Bande bei 79 cm^{-1} bleibt noch offen.

Beim Tempern der Matrix auf 22 K ändern sich nur die Librationsschwingungen des Wassers in ihrer Frequenzlage. Sie werden zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Das deutet darauf hin, daß sich Aceton-Wasser Assoziate leichter bilden als Acetondimere.

Im Falle von Dimeren des Acetons sollte nach Knözinger, Leut-

loff (135) -in Analogie zum Acetonitril- die Absorption bei 79 cm^{-1} entweder einer Phononenbande oder einer Bewegung des Acetons im Matrixgitter entsprechen. Die Bande bei 107 cm^{-1} sollte dann einer intermolekularen Schwingung des dimeren Acetons zugeordnet werden.

IR-Spektren der Komplexe

Wie die Normalkoordinatenanalyse der einzelnen Ringsysteme gezeigt hat, sind praktisch nur die NH-Valenzschwingungen und die CH-Streckschwingungen nahezu vollständig von den anderen Molekülbewegungen entkoppelt und somit eindeutig zugeordnet. Die NH-Deformationsschwingungen dagegen koppeln sehr stark mit den CH_2-Deformationen, so daß deren Zuordnung zu einer bestimmter Normalschwingung Schwierigkeiten bereitet.

Bei den Komplexen der gesättigten Stickstoffheterocyclen mit Aceton sollen deshalb nur die Frequenzbereiche der NH-Valenz- und der C=O-Streckschwingung eingehender betrachtet werden, d. h. es werden nur die feinvermessenen IR-Banden dieser beiden Schwingungsbereiche im Folgenden besprochen werden. Die Spektren der feinvermessenen Frequenzbereiche der Deformations- und Gerüstschwingungen wurden nicht in die Arbeit aufgenommen, da deren Interpretation noch nicht gesichert ist. Dazu müßten weitere Messungen, z. B. mit den am Stickstoff deuterierten Substanzen durchgeführt werden.

Um einen Oberblick zu geben, in wie weit sich die Spektren der Komplexe von denen der Teilmoleküle unterscheiden, soll für jeden Komplex ein Obersichtsspektrum der ungetemperten und der getemperten Matrix abgebildet werden (Abb. 86 bis 93). Es wurden i. a. die Spektren der 1:1 Assoziate ausgewählt, die sich von denen des Mischungsverhältnisses 1:2, also mit Aceton als Acceptor im Überschuß, praktisch nicht unterschieden. Nur beim Komplex Aziridin-Aceton wurde der 1:2 Komplex abgebildet, da die Fotografie des Obersichtsspektrums des 1:1 Assoziates zu kontrastarm war.

In Abbildung 94 sind die Strukturen der einzelnen Komplexe gezeichnet, mit denen bei der Normalkoordinatenanalyse gearbeitet wurde.

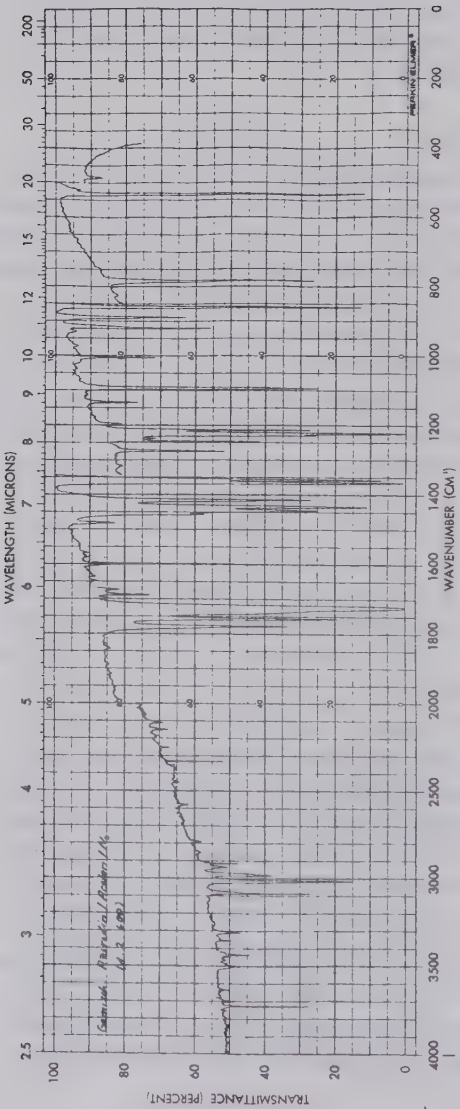


Abb. 86 Übersichtsspektrum des Gemisches Aziridin-Aceton (ungetempert) bei einer Matrixdicke von 3304.5 µ mol

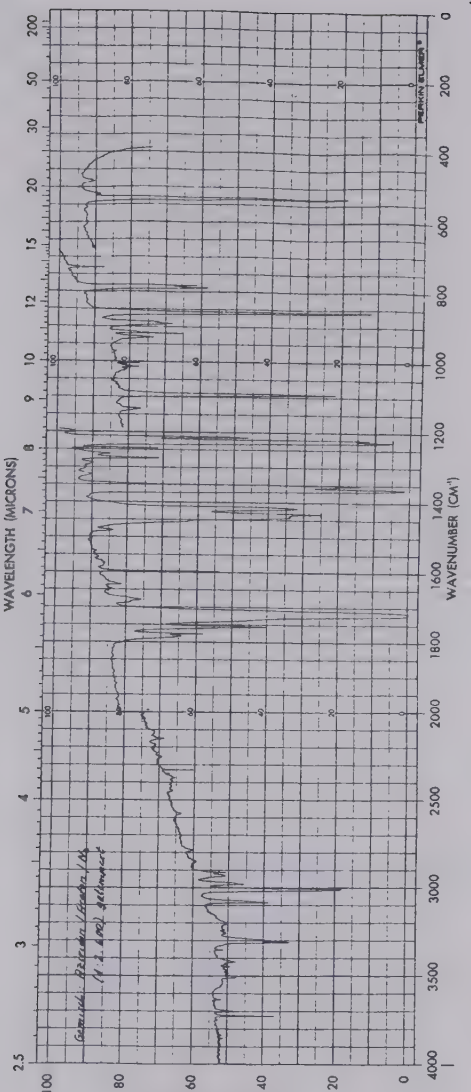


Abb. 87 Übersichtsspektrum des Gemisches Aziridin-Aceton (getempert). Die Schichtdicke der Matrix betrug 3304.5 µ mol

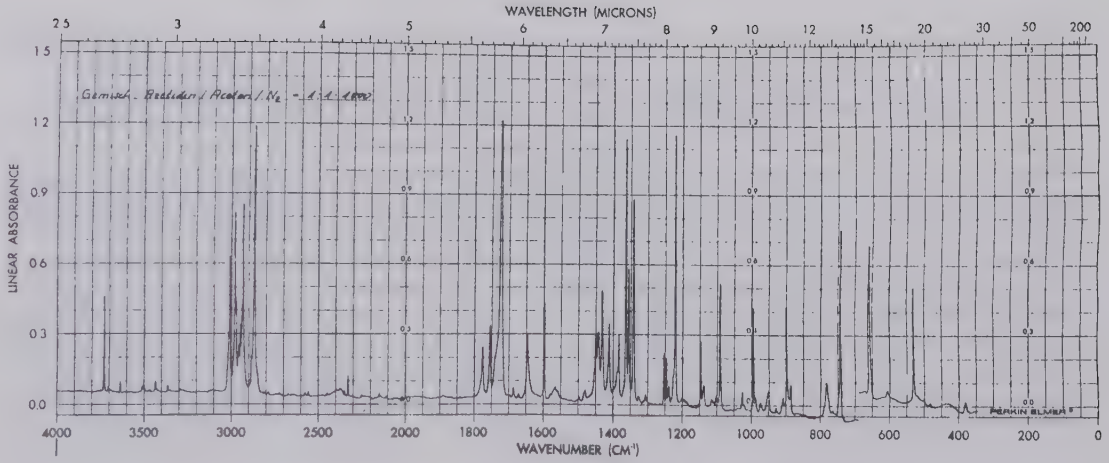


Abb. 88 Übersichtsspektrum des Gemisches Azetidin-Aceton in einer N_2-Matrix.
Mischungsverhältnis: 1:1:1000, Schichtdicke der Matrix: 4406 µmol

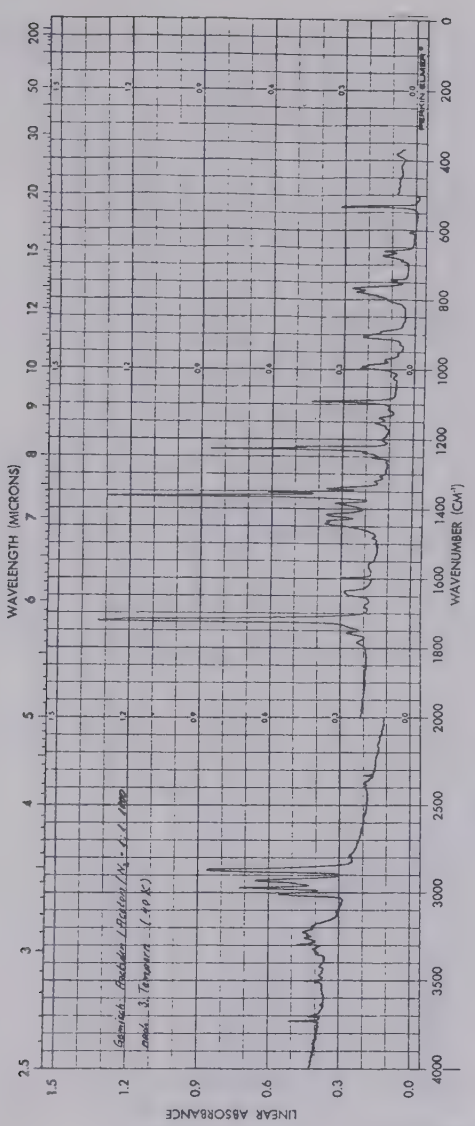


Abb. 89 Übersichtsspektrum des Gemisches Azetidin-Aceton nach dem 3. Tempern.
Schichtdicke der Matrix: 4406 µ mol.

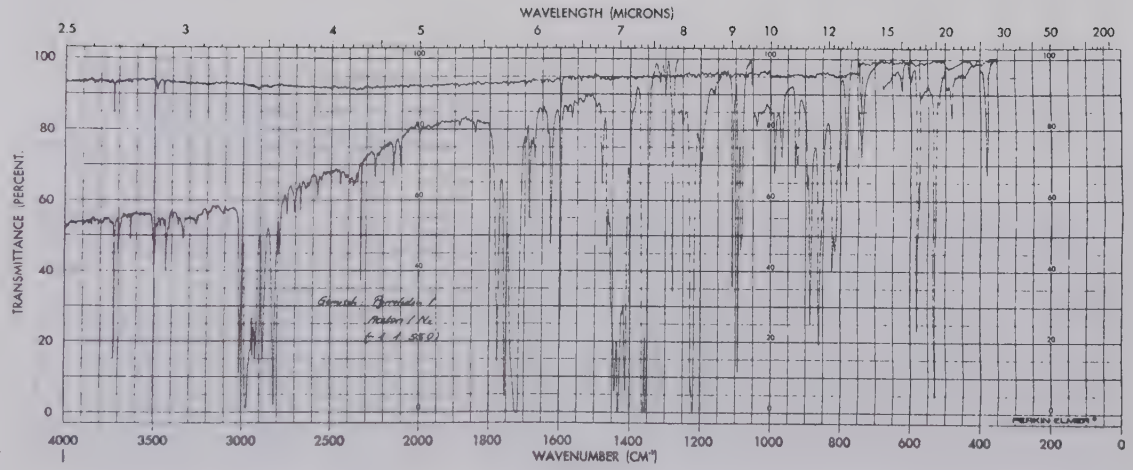


Abb. 90 Übersichtsspektrum des Komplexes Pyrrolidin-Aceton bei einer Schichtdicke der Matrix von 4406 µ mol im Mischungsverhältnis 1:1:550

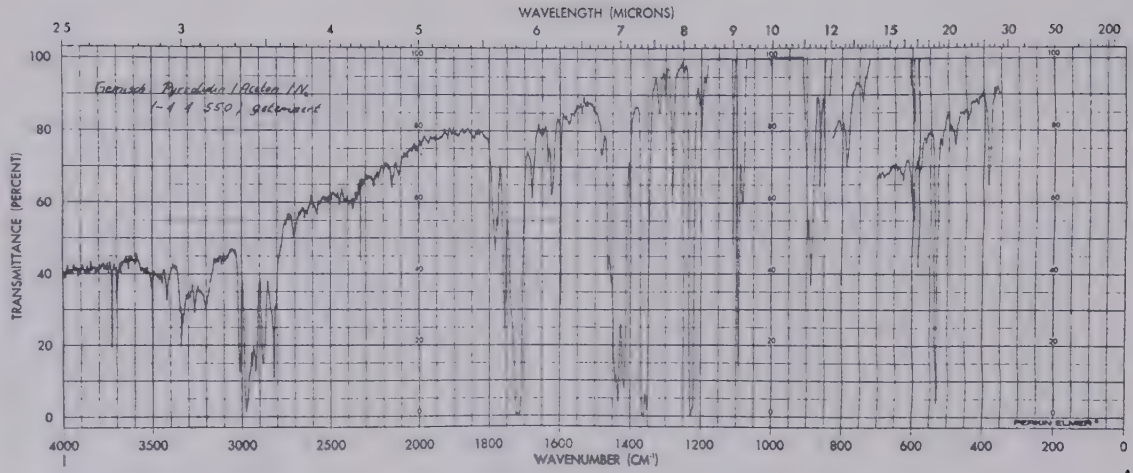


Abb. 91 Obersichtsspektrum des Komplexes Pyrrolidin-Aceton nach dem Tempern bei 25 K
Mischungsverhältnis: 1:1:550, Schichtdicke der Matrix 4406 µ mol

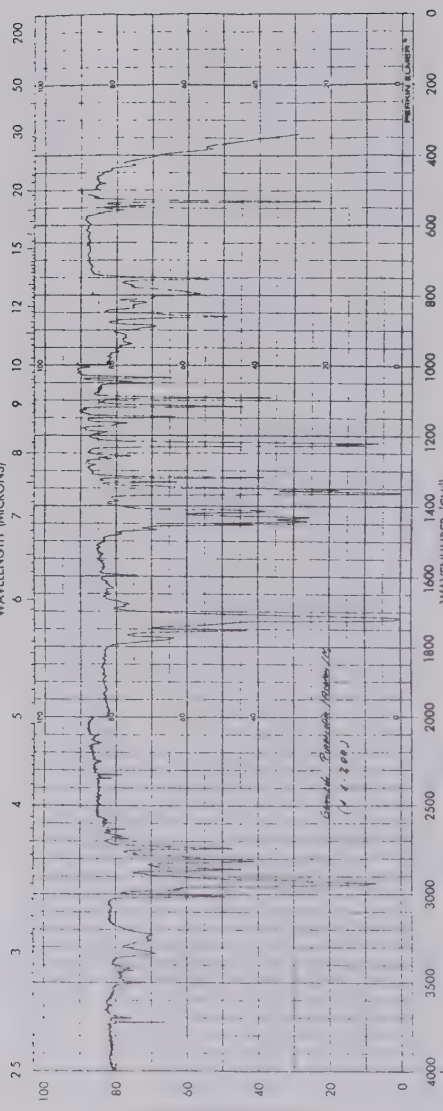


Abb. 92 Übersichtsspektrum des Gemisches Piperidin-Aceton des Mischungsverhältnisses 1:1:200 bei einer Schichtdicke der Matrix von 1322 µmol

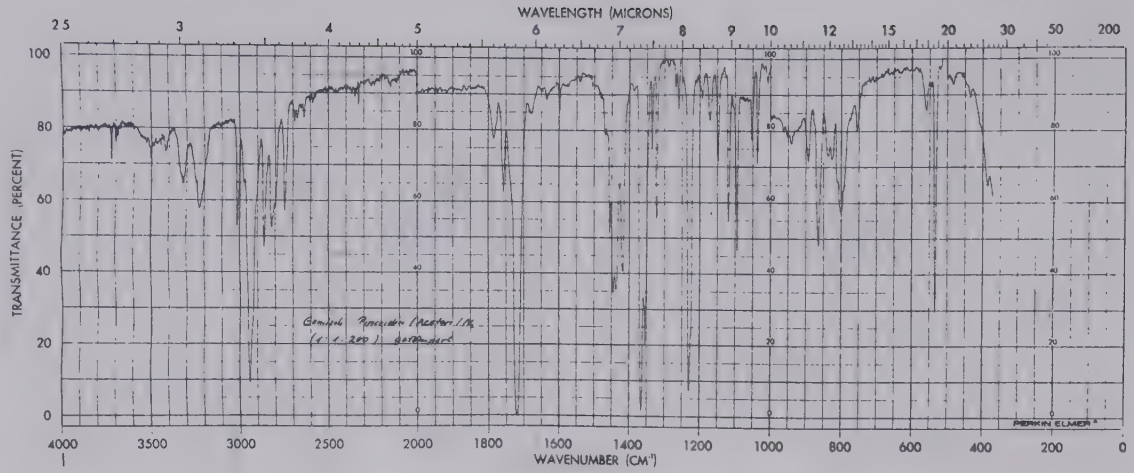
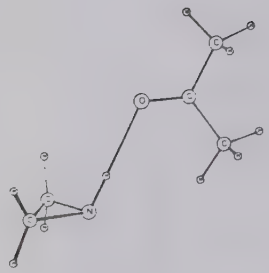
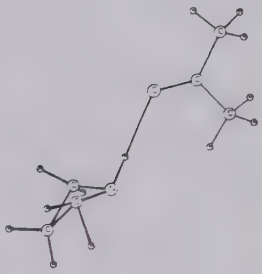


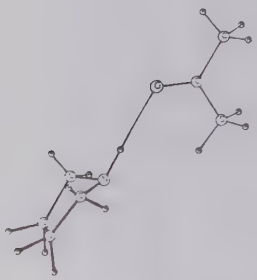
Abb. 93 Übersichtsspektrum des Gemisches Piperidin-Aceton nach dem Tempern bei 20 K
Mischungsverhältnis: 1:1:200, Schichtdicke der Matrix: 1322 µ mol



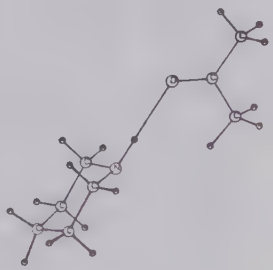
Komplex Aziridin - Aceton



Komplex Azetidin - Aceton



Komplex Pyrrolidin - Aceton



Komplex Piperidin - Aceton

Abb. 94 Strukturmodelle der vier untersuchten Komplexe

Komplex Aziridin - Aceton

In Abbildung 95 ist das ungetemperte und getemperte Spektrum im Frequenzbereich zwischen 3500 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} wiedergegeben.

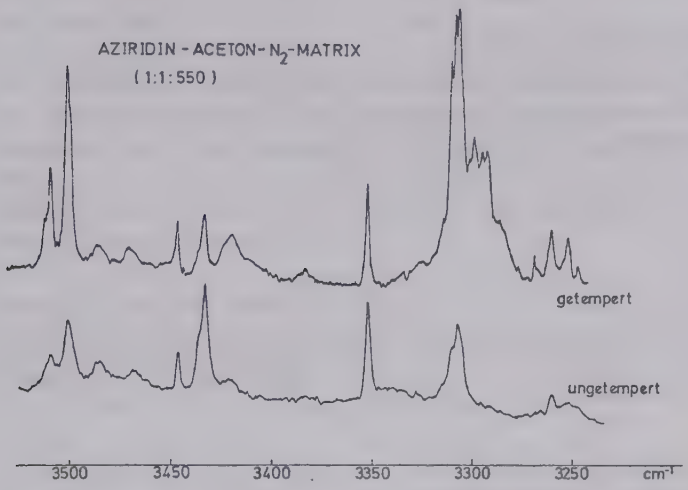


Abb. 95 Feinvermessung des Gemisches Aziridin-Aceton-N_2 bei einer Schichtdicke der Matrix von 3084 µmol. Ordinate 5-fach gespreizt.

Neben der freien ungebundenen NH-Valenzschwingung bei 3353 cm^{-1} tritt im Komplex eine neue, breitere Bande bei 3308 cm^{-1} mit einer Schulter bei 3311 cm^{-1} auf. Beim Tempern verliert die NH-Valenz an Intensität, während die dem Heteroassoziat zuzuordnenden Absorptionslinien deutlich an Intensität und Struktur zunehmen. Die starke Bande bei 3308 cm^{-1} wird dem 1:1 Heteroassoziat zugeordnet. Die schwächeren bei kleineren Wellenzahlen auftretenden Absorptionen bei 3300 cm^{-1}, 3296 cm^{-1} und 3293 cm^{-1} dürften bereits höhere Assoziate des Komplexes Aziridin-Aceton sein.

Die Absorptionen bei 3500.5 cm^{-1} und 3498 cm^{-1} sind, wie schon erwähnt, dem Komplex des Acetons mit Wasser zuzuordnen. Die

Bande bei 3433.4 cm^{-1} ist die Oberschwingung der C=O-Valenzschwingung des Acetons. Die nach dem Tempern intensivere, breite Absorption bei 3421 cm^{-1} ist vermutlich auf Dimerenbildung des Acetons zurückzuführen. Die Bande bei 3447.5 cm^{-1} wurde nicht interpretiert.

Komplex Azetidin - Aceton

Der NH-Valenzbereich dieses Komplexes ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Es werden wieder die ungetemperten mit den getemperten Matrixspektren verglichen.

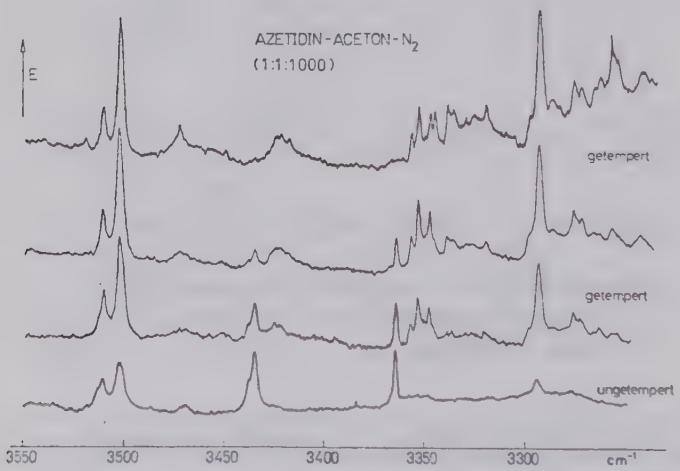


Abb. 96 Feinvermessung des NH-Bereiches des Komplexes Azetidin-Aceton bei eine Schichtdicke der Matrix von 4406 µmol Ordinatenspreizung: 7-fach, getempert wurde bei 31 K, 34 K und 40 K (also oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur des N_2, die bei 33 K liegt).

Die Matrix des Gemisches Azetidin-Aceton wurde dreimal getempert, bis die Monomerenbande der NH-Valenzschwingung bei 3364.5 cm^{-1} ganz verschwunden war. Während im ungetemperten Spektrum kaum Assoziatbildung zu beobachten ist, treten schon nach dem ersten Tempern deutlich strukturierte Assoziatbanden auf. Sie liegen bei 3357 cm^{-1} 3354 cm^{-1} und 3348 cm^{-1}. Dem 1:1 Heteroassoziat wird die Absorptionsbande bei 3357 cm^{-1} zugeordnet.
Im gleichen Maß wie die Intensität der freien NH-Valenzschwingung beim Tempern abnimmt, werden die Assoziatbanden, vor allem der höheren Assoziate und des Selbstassoziates bei 3294 cm^{-1} intensiver. Beim Tempern oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur des Stickstoffs ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Heteroassoziatbanden bei 3357 cm^{-1} und 3354 cm^{-1} nicht. Jedoch spaltet die Bande bei 3348 cm^{-1} auf.

Komplex Pyrrolidin - Aceton

Die folgende Abbildung zeigt den NH-Valenzbereich dieses Komplexes.

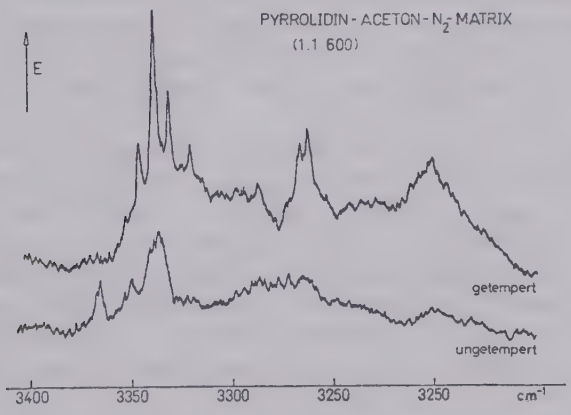


Abb. 97 Feinvermessung des NH-Bereiches bei einer Schichtdicke von 4406 µ mol und 5-facher Ordinatenspreizung für das ungetemperte Spektrum und 2.5-facher für das getemperte.

Im Spektrum des Gemisches Pyrrolidin-Aceton treten neben der Monomerenbande der NH-Valenzschwingung bei 3366.5 cm^{-1} eine schwache Absorption bei 3350 cm^{-1} und eine stärkere, leicht strukturierte breite Bande bei 3337 cm^{-1} auf. Nach dem Tempern ist die freie NH-Absorption ganz verschwunden, ebenso die schwache Linie bei 3350 cm^{-1}. Wesentlich intensiver und deutlich strukturiert werden die Assoziatbanden, und zwar die Heteroassoziatbanden bei 3347 cm^{-1}, 3340 cm^{-1}, 3332 cm^{-1} und 3321 cm^{-1}, sowie die Eigenassoziatbanden bei 3267 cm^{-1} und 3263.5 cm^{-1}. Dabei dürften auf Grund der Intensitätsverhältnisse die Heteroassoziate gegenüber den Selbstassoziaten bevorzugt gebildet werden. Das 1:1 Heteroassoziat wird der Absorption bei 3347 cm^{-1} zugeordnet.

Komplex Piperidin - Aceton

Die folgende Abbildung zeigt die Matrixspektren des Gemisches im NH-Valenzbereich.

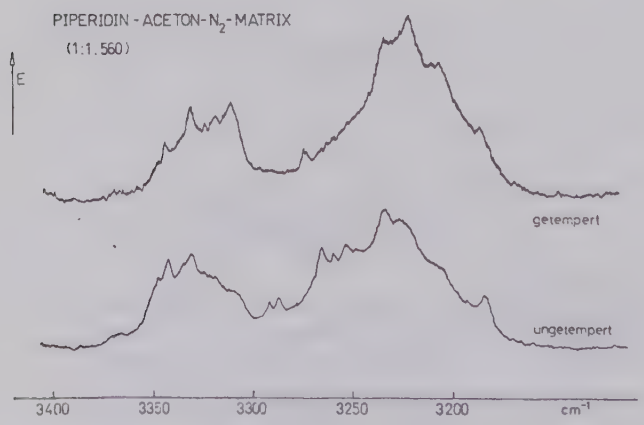


Abb. 98 Feinvermessung des NH-Valenzbereiches bei einer Matrixdicke von 4406 µ mol und 2.5-facher Ordinatenspreizung

Bei den Komplexen Aziridin-Aceton, Azetidin-Aceton und in geringerem Maße auch beim Komplex Pyrrolidin-Aceton sind die Heteroassoziatbanden deutlich strukturiert und die Halbwertsbreiten der einzelnen Linien verhältnismäßig klein. Wie Abb. 98 zeigt, treten im Komplex Piperidin-Aceton im Frequenzbereich zwischen 3350 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} zwei sehr breite, wenig strukturierte Banden auf, deren Feinstruktur nach dem Tempern nicht wesentlich deutlicher wird. Die Absorption der freien NH-Valenzschwingung ist in diesem Komplex praktisch nicht mehr nachweisbar. Die höherfrequente, schwache Absorption, die vor dem Tempern Feinstruktur bei 3343 cm^{-1} und 3331 cm^{-1} zeigt, wird als Heteroassoziatbande interpretiert. Vermutlich gehört die Absorption bei 3343 cm^{-1} zum 1:1 Heterokomplex. Beim Tempern bleiben beide Absorptionen praktisch unverändert. Neu hinzu kommt eine Linie bei 3310.5 cm^{-1}, die wahrscheinlich einem höheren Assoziat zugeordnet werden muß.

Im Bereich der zweiten niedererfrequenten breiten Absorptionsbande der Assoziate sieht das Spektrum in Gegenwart von Aceton anders aus als das des Piperidins allein (Abb. 66). Zwar ist die dem Selbstassoziat zugeordnete Linie bei 3288 cm^{-1} im ungetemperten Gemisch noch vorhanden, verschwindet aber beim Tempern ganz. Ebenso verliert die starke Absorption des Selbstassoziates bei 3259 cm^{-1} beim Tempern die gesamte Intensität. Dafür verschiebt sich das Maximum der breiten Bande bei 3234 cm^{-1} im Gemisch nach 3222 cm^{-1}.
Die dem 1:1 Selbstassoziat zugeordnete Bande bei 3288 cm^{-1} stimmt mit der von Lutskii et al. (102, 136) getroffenen Zuordnung für die durch Selbstassoziation verschobene NH-Valenzschwingung in Lösung überein. Die im Gemisch mit Aceton nach dem Tempern der Matrix stärkste Absorption bei 3222 cm^{-1} sollte nach Berechnungen von Pentin (115) einem tetrameren Piperidinkomplex mit C_{4h}-Symmetrie zugeordnet werden. Danach würden sich beim Piperidin leichter Eigenassoziate als Heteroassoziate mit Aceton ausbilden. Um das zu überprüfen, sollten noch Matrixuntersuchungen in höherer Verdünnung bzw. bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden, da bei 13-15 K bereits Diffusion in der Matrix stattfinden dürfte.

In der folgenden Tabelle sind die den 1:1 Selbstassoziaten und die den 1:1 Heteroassoziaten zugeordneten, verschobenen NH-Valenzfrequenzen den unverschobenen, monomeren NH-Frequenzen in der Matrix gegenübergestellt. In den beiden letzten Spalten sind die Frequenzdifferenzen eingetragen.

Tabelle 16

	ν_{NH}	ν_{SA}	ν_{HA}	$\Delta\nu_{SA}$	$\Delta\nu_{HA}$
Aziridin	3353	3261	3308	92	45
Azetidin	3364.5	3294	3357	70.5	7.5
Pyrrolidin	3366.5	3288	3347	78.5	19.5
		(3299)		(67.5)	
Piperidin	3372	3288	3343	84	29

Verglichen mit dem NH-Valenzbereich sind die Änderungen des Spektrums im C=O-Valenzbereich , die bei Ausbildung einer H-Brücke auftreten, minimal und daher viel zu unspezifisch, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob die H-Brücken der untersuchten Systeme unterschiedlich stark sind.
Die folgenden vier Abbildungen zeigen den Frequenzbereich der C=O-Valenzschwingung. Es sind immer die Banden vor und nach dem Tempern der Matrix dargestellt. Verglichen mit der C=O Absorption des reinen Acetons ändert sich durch die Komplexbildung praktisch nichts. Auch beim Tempern treten keine gravierenden Änderungen auf. Die Banden werden etwas deutlicher strukturiert und verlieren etwas an Intensität , wie die Abbildungen 99 bis 102 zeigen.

Bei allen Komplexen ist eine Abnahme der Intensität der Absorptionslinie bei 532 cm^{-1} nachzuweisen. Außerdem verschiebt sich die C=O out of plane Schwingung bei 385 cm^{-1} beim Tempern bei allen Komplexen um ca. 5 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.
Weiter sind vor allem Intensitätsänderungen einzelner Absorptionen im mittleren (1350 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}) und unteren Frequenzbereich (900 cm^{-1} - 500 cm^{-1}) bei allen Gemischen zu beobachten. Diese werden aber nicht genauer untersucht, da die Molekülbewegungen in diesen Frequenzbereichen alle mehr oder weniger stark

miteinander koppeln.

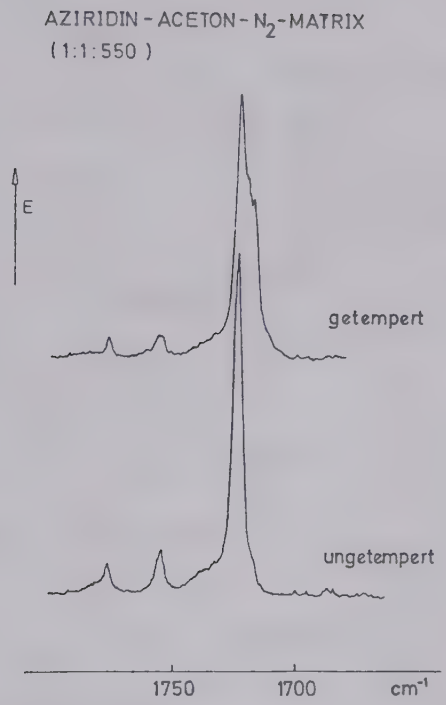


Abb. 99 Feinvermessung des C=O-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke der Matrix von ca. 660 µmol

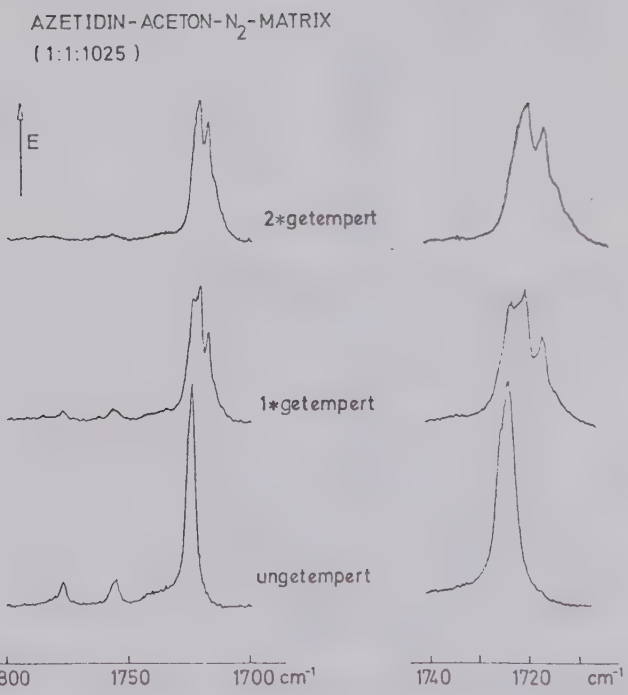


Abb. 100 Feinvermessung des C=O-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke der Matrix von 4406 µmol.
Die C=O-Bande ist mit 5-facher und 10-facher Ordinatenspreizung aufgenommen.

PYRROLIDIN - ACETON - N_2 - MATRIX
(1:1 : 200)

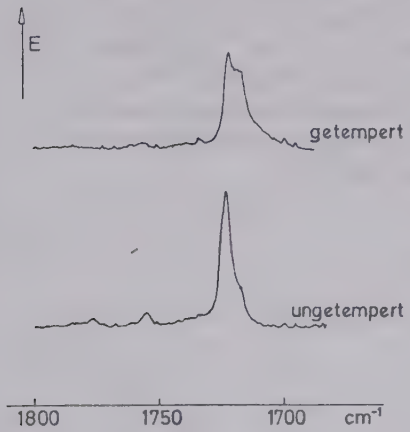


Abb. 101
Feinvermessung des C=O-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke von 220 µ mol

PIPERIDIN - ACETON - N_2 - MATRIX
(1:1:560)

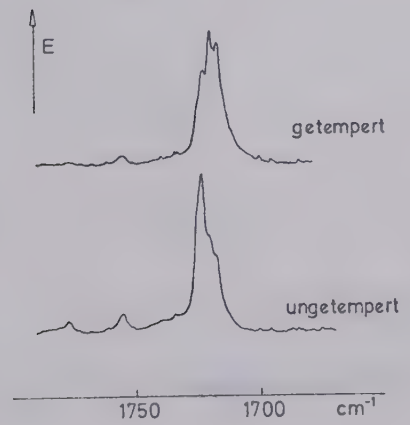


Abb. 102
Feinvermessung des C=O-Valenzbereiches bei einer Schichtdicke von ca. 1983 µ mol

FIR-Spektren der Teilmoleküle und der Komplexe

In der folgenden Abbildung ist das Spektrum einer dünnen Stickstoffschicht bei ca. 14 K und nach dem Tempern bei 32 K dargestellt. Die scharfe Absorption bei 49 cm^{-1} und die etwas breitere bei 71 cm^{-1} sind Gerüstschwingungen des α-Stickstoffs (134). Eine weitere Bande liegt als Schulter bei 79 cm^{-1}. Die breite Absorption bei 218 cm^{-1} mit einer Schulter bei 228 cm^{-1} ist der monomeren Libration des Wassers zuzuordnen. Nach dem Tempern ist auch noch die H-Brückenstreckschwingung des dimeren Wassers bei 246 cm^{-1} im Spektrum nachzuweisen (129, 130).

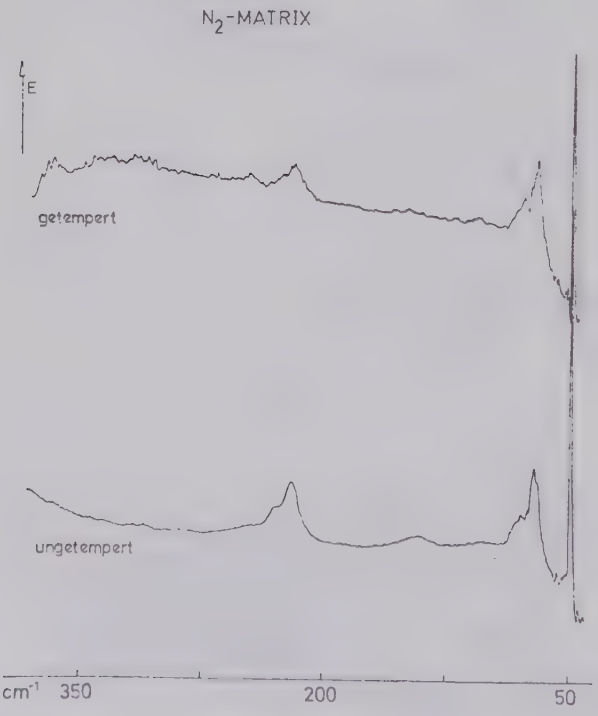


Abb. 103 FIR-Spektrum einer N_2-Matrix der Dicke 2644 μ mol

In den beiden folgenden Abbildungen sind die Matrixspektren des Aziridins und des Gemisches Aziridin-Aceton vor und nach dem Tempern zusammen mit den Differenzspektren (getempert - ungetempert) wiedergegeben.

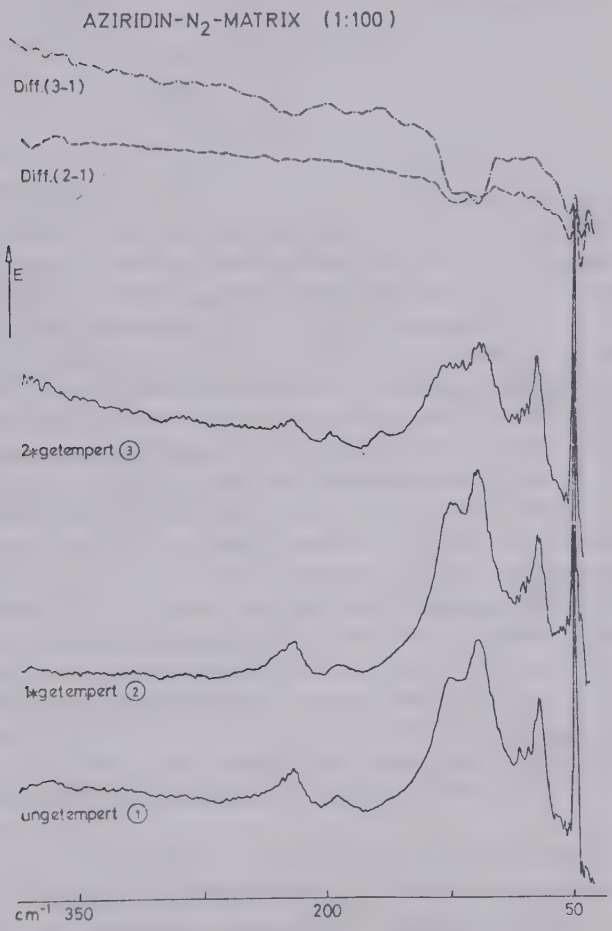
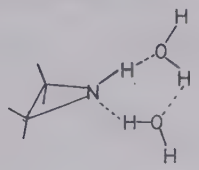


Abb. 104 FIR-Spektrum des Aziridins. Schichtdicke: 3745 µ mol

Abb. 105 FIR-Spektrum des Gemisches Aziridin-Aceton bei einer Schichtdicke von 3525 µ mol zusammen mit den beiden Differenzspektren

Neben den Stickstoff- und Wasserabsorptionen läßt sich im Spektrum des Aziridins eine breite Absorption mit zwei Maxima bei 108 cm^{-1} und 123 cm^{-1} nachweisen. Diese Bande wird beim Tempern breiter und weniger deutlich strukturiert. Im Differenzspektrum sind beide Maxima deutlich als negative Peaks zu erkennen. Sie könnten eventuell dem Assoziat Aziridin-Wasser zugeordnet werden, das nach Berechnungen von Catalan et al. (137) als Dihydrat der Form



vorliegen sollte.

Alle Absorptionslinien des Gemisches Aziridin-Aceton, auch die des Stickstoffs, besitzen größere Halbwertsbreiten als im Matrixspektrum des Aziridins allein. Die breite Absorption bei ca. 100 cm^{-1}, mit einer Schulter bei 118 cm^{-1} und zwei Maxima bei 107 cm^{-1} und 75 cm^{-1} geht beim Tempern in eine breite, unstrukturierte Bande über. Die Librationsschwingungsbande des Wassers verschwindet und die C=O out of plane Schwingung des Acetons bei 385 cm^{-1} hat ihr Maximum nach dem Tempern bei 390 cm^{-1}.
Im Differenzspektrum liegen negative Absorptionen bei 106 cm^{-1} und 385 cm^{-1}. Negative Absorption bedeutet, daß die Konzentration des Stoffes, der an dieser Stelle absorbiert, abnimmt. Von positiver Bande im Differenzspektrum spricht man, wenn eine neue Absorption nachweisbar wird. Daraus kann man z. B. auf die Ausbildung eines Komplexes schließen, dessen Absorption sich im Extinktionsspektrum nicht direkt nachweisen läßt. Positive Banden findet man im Differenzspektrum bei 92 cm^{-1}, 118 cm^{-1} und 133 cm^{-1}. Da aus dem Spektrum nicht zu entscheiden war, welche dieser Frequenzen der Streckschwingung der H-Brückenbindung zugeordnet werden soll, wurde mit beiden Frequenzwerten die Normalkoordinatenanalyse durchgeführt.
Die Entscheidung darüber, welche Frequenz der Valenzschwingung der H-Brücke zugeordnet werden muß, ist erst durch Vergleich mit den Ergebnissen der anderen untersuchten Komplexe möglich.
Die Differenzbande bei 92 cm^{-1} wurde nicht interpretiert.

Bei den Matrixspektren des Azetidins fällt auf, daß sich beim Tempern das Spektrum kaum verändert, wie Abbildung 106 zeigt. Das deutet darauf hin, daß die Eigenassoziatbildung verhältnismäßig gering ist. Die IR-Messungen lieferten dasselbe Ergebnis.

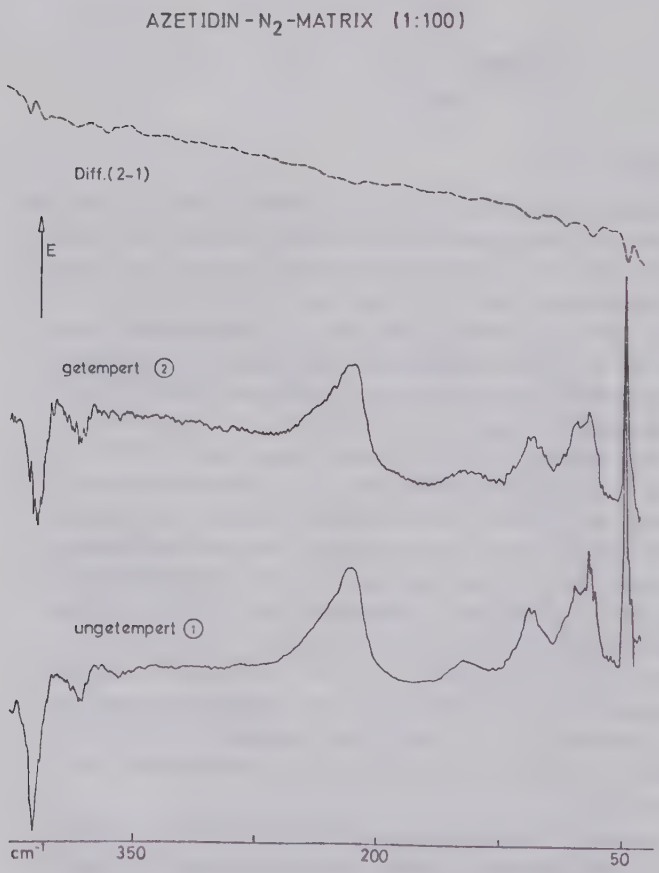


Abb. 106 FIR-Matrixspektrum des Azetidins mit einer Schichtdicke von 3084 µmol

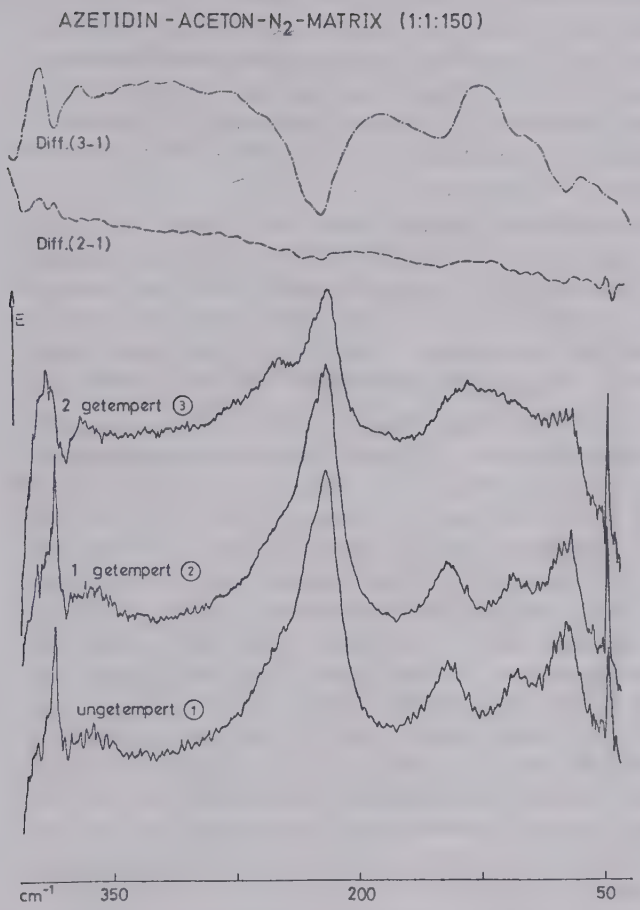


Abb. 107 FIR-Matrixspektrum des Gemisches Azetidin-Aceton
Schichtdicke der Matrix 2203 µ mol

Die Absorptionen bei 104 cm^{-1} und 215 cm^{-1} werden durch den Vierring verursacht. Dabei dürfte die Bande bei 215 cm^{-1} der Ringpuckeringschwingung zugeordnet werden. In der Gasphase liegt diese Schwingung bei 200 cm^{-1}. Die breite, schwache Aborptionslinie bei 146 cm^{-1} wird als monomere Libration des Wassers um die c-Achse interpretiert (129, 130). Die zweite monomere Libration des Wassers um die a-Achse und die Puckeringschwingung des Azetidins liegen praktisch übereinander. Normalerweise hat diese Librationsschwingung ihr Maximum bei 218 cm^{-1} (129, 130).

Das FIR-Spektrum des Gemisches Azetidin-Aceton (Abb. 107) zeigt eine schmale, scharfe Absorption bei 49 cm^{-1}, die als Phononenbande des Stickstoffs interpretiert wird. Eine weitere Linie bei 385 cm^{-1} wird als C=O out of plane Schwingung des Acetons zugeordnet. Die breiten Banden bei 74 cm^{-1}, 106 cm^{-1} und 145 cm^{-1} sind wieder wie bei den bisher beschriebenen Spektren zu deuten.

Auffällig ist beim Komplex Azetidin-Aceton die starke, asymmetrische Bande mit Maximum bei 218 cm^{-1}, die durch Überlagerung der Ringpuckering des Azetidins und der Libration des Wassers zustande kommt. Beim Tempern wird diese Bande schwächer. Gleichzeitig bildet sich bei 246 cm^{-1} ein zweites Maximum aus, das von der Frequenzlage her mit der H-Brückenstreckschwingung des dimeren Wassers übereinstimmt. Es scheint unwahrscheinlich zu sein, daß bei allen Messungen, die an diesem Komplex durchgeführt wurden, stets größere Mengen Wasser vorhanden waren als bei den Teilmolekülen selbst. Es wird daher vermutet, daß sich hier Absorptionen überlagern. Zur Klärung dieses Problems sind weitere Messungen nötig. Die vor dem Tempern der Matrix aufgelösten Banden bei 106 cm^{-1} und 145 cm^{-1} verschmelzen zu einer sehr breiten Absorption, deren Maximum schlecht zu bestimmen ist. Es liegt etwa bei 132 cm^{-1}. Die C=O out of plane des Acetons verschiebt sich wieder um etwa 5 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Aus dem Differenzspektrum erhält man als mögliche H-Brückenstreckschwingungsfrequenzen die Werte 98 cm^{-1} und 126 cm^{-1}. Für beide Frequenzen wurden in einer Normalkoordinatenanalyse Kraftkonstanten für die H-Brücke bestimmt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die FIR-Matrixspektren des Pyrrolidins und des Assoziates Pyrrolidin-Aceton zusammen mit den Differenzspektren (getempert - ungetempert).

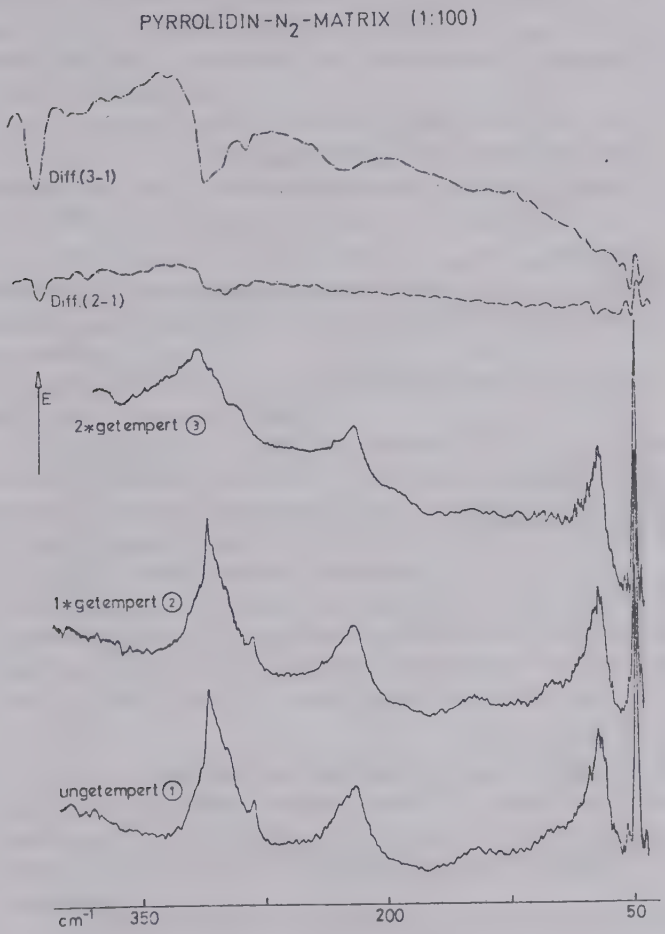


Abb. 108 FIR-Matrixspektrum des Pyrrolidins. Schichtdicke: 4406 µmol

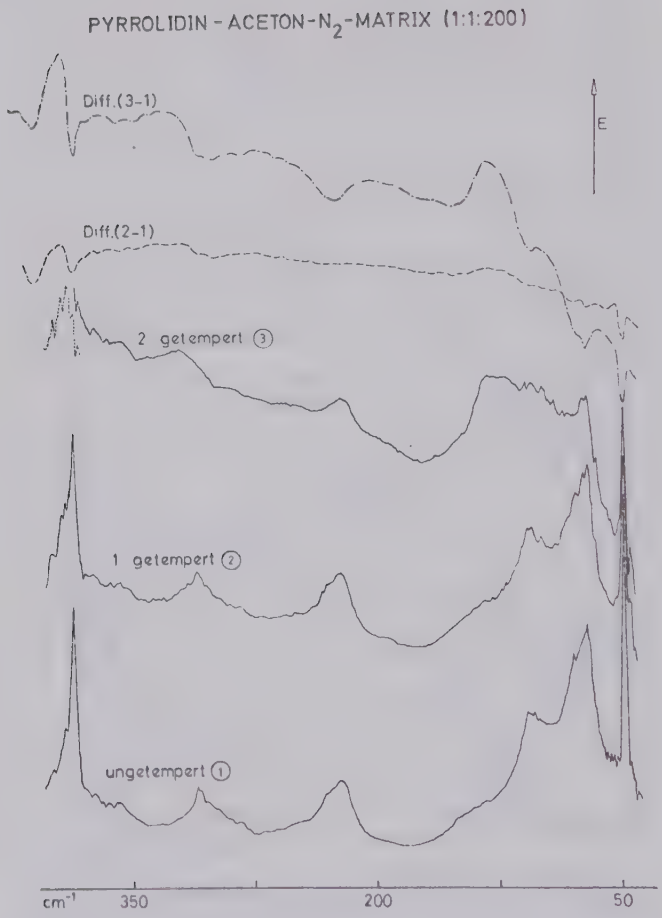


Abb. 109 FIR-Matrixspektrum des Gemisches Pyrrolidin-Aceton
Schichtdicke der Matrix: 3170 µmol

Das Matrixspektrum des Pyrrolidins unterscheidet sich von den bisher beschriebenen durch eine relativ starke Bande bei 308 cm^{-1} mit zwei Schultern auf der niederfrequenten Flanke bei 298 cm^{-1} und 281 cm^{-1}. Beim Tempern wird sie breiter und schwächer. Ihr Maximum liegt etwas zu höherer Frequenz verschoben bei 314 cm^{-1}. Diese Bande dürfte als Ringschwingung ("Pseudorotation") interpretiert werden, die verglichen mit der Frequenzlage in der Gasphase durch Wechselwirkung mit dem Matrixmaterial zu höherer Frequenz verschoben ist.
Im Differenzspektrum tritt diese Absorption als negativer Peak auf, was bedeutet, daß diese Absorption beim Tempern der Matrix verschwindet. Durch Selbstassoziation gebildete N-H...N Wasserstoffbrücken lassen sich im Spektrum nicht nachweisen.

Wie im Matrixspektrum des Pyrrolidins, ist auch im Spektrum des Gemisches Pyrrolidin-Aceton neben den Absorptionen des Stickstoffs und denen der Teilmoleküle Pyrrolidin und Aceton monomeres Wasser nachzuweisen.
Die breite Absorption bei 106 cm^{-1} verschwindet beim Tempern unter der breiten Bande bei 130 cm^{-1}.
Im Differenzspektrum ist neben der Bande bei 130 cm^{-1} eine zweite schwache Absorption bei 100 cm^{-1} zu erkennen. Die Absorptionslinien des Wassers und der Ringschwingung des Pyrrolidins sind als negative Peaks vorhanden. Auch die C=O Deformation des Acetons erscheint als negative Bande im Differenzspektrum.
Beide Linien, die bei 100 cm^{-1} und die bei 130 cm^{-1} wurden bei der Normalkoordinatenanalyse des Komplexes berücksichtigt, da eine Entscheidung darüber, welche der beiden Frequenzen als H-Brückenstreckschwingung anzusehen ist, an Hand des Sektrums allein nicht möglich war.

Zum Schluß soll noch das Matrixspektrum des Piperidins und des Assoziates Piperidin-Aceton erläutert werden. Die Spektren der ungetemperten und getemperten Matrizen sind jeweils mit den entsprechenden Differenzspektren in den folgenden beiden Abbildungen wiedergegeben.

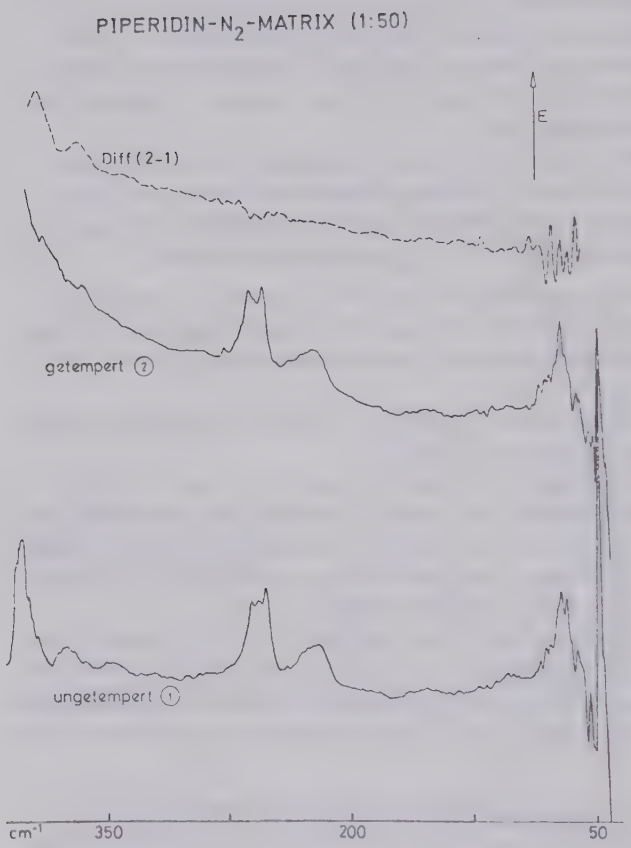


Abb. 110 FIR-Spektrum des Piperidins in einer Stickstoffmatrix
Schichtdicke: 4406 µ mol

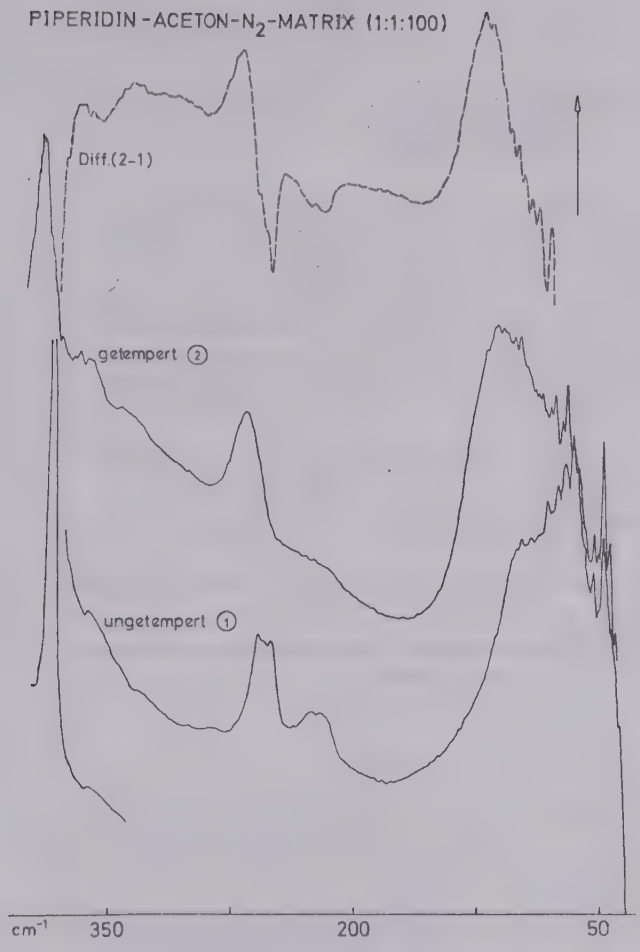


Abb. 111 FIR-Spektrum des Gemisches Piperidin-Aceton
Schichtdicke der Matrix 4406 μ mol

Neben den Stickstoff- und Wasserbanden tritt im Spektrum des Piperidins eine verhältnismäßig schmale Bande mit Triplettstruktur auf (260 cm^{-1}, 256 cm^{-1} und 252 cm^{-1}). In der Gasphase liegt eine Absorptionslinie bei 254 cm^{-1}, die als Ringschwingung gedeutet wird. Eine weitere Gerüstschwingung des Piperidins in der Matrix liegt bei 404 cm^{-1}.
Beim Tempern der Matrix wird aus der Triplettbande ein Dublett (260 cm^{-1} und 252 cm^{-1}). Die Absorption bei 404 cm^{-1} wird intensiver. Sonst ändert sich nichts.

Neben den bereits bekannten Banden findet man im Gemisch des Piperidins mit Aceton eine breite Absorption bei ca. 100 cm^{-1}, die beim Tempern kräftig an Intensität gewinnt. Aus der im Assoziat als Dublett vorliegenden Ringschwingung des Piperidins wird beim Tempern ein Singulett mit dem Absorptionsmaximum bei 267 cm^{-1}. Die Bande des monomeren Wassers verschwindet beim Tempern und die C=O out of plane verschiebt sich von 385 cm^{-1} um 5 cm^{-1} zu 390 cm^{-1}.

Das Differenzspektrum zeigt ein Maximum bei 125 cm^{-1} und eine schwache Schulter bei ca. 100 cm^{-1}, sowie negative Peaks bei 222 cm^{-1} und 252 cm^{-1}. Eine positive Bande findet man bei 282 cm^{-1}.

Für die Normalkoordinatenanalyse des Komplexes werden die beiden Frequenzen bei 100 cm^{-1} und 125 cm^{-1} verwendet, ohne vorher zu entscheiden, welches die richtige Frequenz für die Streckschwingung der H-Brücke in diesem Komplex ist.

Normalkoordinatenanalyse der Komplexe

Die Interpretation der FIR-Spektren der untersuchten Assoziate bereitete große Schwierigkeiten, da die in den Spektren auftretenden niederfrequenten Absorptionen alle sehr geringe Intensität und große Halbwertsbreiten besitzen.
Beim Tempern der Matrizen werden die Banden nur breiter, neue Absorptionslinien treten nicht auf. Dadurch wird die Interpretation der Spektren nicht erleichtert.
Vergleicht man die Differenzspektren der eben beschriebenen Systeme miteinander, findet man bei allen Gemischen einen ähn-

lichen Kurvenverlauf mit mehr oder weniger ausgeprägter Struktur. Auch frequenzmäßig sind kaum Unterschiede zu erkennen, wie Abbildung 112 zeigt.

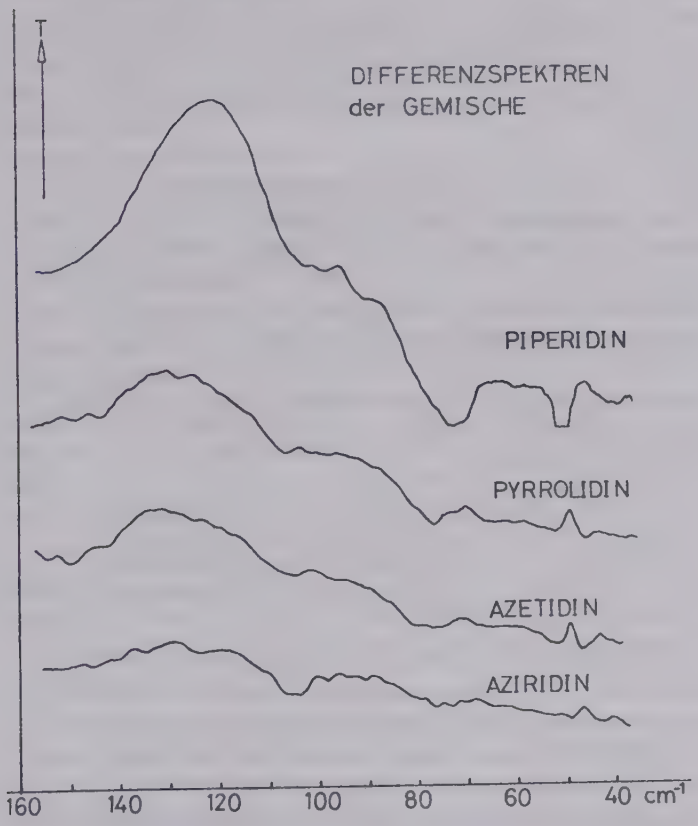


Abb. 112 Differenzspektren der Gemische im Frequenzbereich zwischen 40 cm^{-1} und 160 cm^{-1}

Im Gebiet der Ringschwingungen zwischen 200 cm^{-1} und 300 cm^{-1} unterscheiden sich die Differenzspektren deutlicher.

Die im untersuchten Frequenzbereich zu beobachtenden Differenzbanden zwischen 95 cm^{-1} und 135 cm^{-1} werden der A-H...B Streckschwingung der Komplexe zugeordnet. Die Deformationsschwingungen der H-Brücke sollte bei kleineren Frequenzen liegen als die Valenzschwingungen. Aus Intensitätsgründen sind sie i. a. sehr schwer experimentell nachweisbar. Deshalb wurden sie nicht berücksichtigt.

Für die eindeutige Zuordnung der FIR-Absorptionen wäre es hilfreich, Spektren der am Stickstoff deuterierten Komplexe aufzunehmen, da sich die Lage der H-Brückenstreckschwingung dabei nicht ändern sollte. Die endgültige Entscheidung darüber, welche Frequenz der niederfrequenten H-Brückenstreckschwingung im 1:1 Heteroassoziat zugeordnet werden sollte, wurde erst mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse getroffen. Außerdem wurden die Frequenzänderungen der NH-Valenzschwingung bei Ausbildung eines Assoziates (IR-Meßdaten) und zusätzliche Literaturdaten (138-143) zu Rate gezogen.

Da aus der A-H...B Valenzschwingung eine direkte Aussage über die Kraftkonstante der Wasserstoffbrückenbindung möglich sein sollte, ist diese niederfrequente Schwingung besonders interessant (2). Leider ist sie experimentell oft schwer zugänglich.

In älteren Arbeiten werden Versuche unternommen, die Kraftkonstanten für die H-Brückenstreckschwingung aus einem Zweimassenmodell zu erhalten (144). Dabei wird die Frage diskutiert, ob in die reduzierte Masse nur die drei direkt an der H-Brücke beteiligten Atome A, H und B eingehen, oder ob es sich um eine Schwingung des Gesamtmoleküls handelt. Dann würde die reduzierte Masse durch die Massen der beiden am Komplex beteiligten Teilmoleküle bestimmt werden. Pimentel und McClellan (145) haben berichtet, daß die Brückenschwingung ν_B umso stärker im System A-H...B lokalisiert zu sein scheint, je flexibler die Teilmoleküle sind. Das hat zur Folge, daß die Kraftkonstante für eine solche H-Brückenbindung verhältnismäßig schwer ohne voll-

ständige Normalkoordinatenanalyse zu bestimmen sein dürfte. Auch die beiden Varianten des Zweimassenmodells (die reduzierte Masse setzt sich entweder nur aus den Atomen A, H und B zusammen, oder aus den Gesamtmassen der beteiligte Moleküle) liefern keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Ginn und Wood (146) haben sich mit diesem Problem beschäftigt und für den 1:1 Komplex Phenol-Pyridin bzw. Phenol - Triäthylamin Kraftkonstanten aus der Valenzschwingung A-H...B für die H-Brückenbindung berechnet.
Sie benutzten drei Modelle:

1. eine vereinfachte Normalkoordinatenanalyse
2. ein dreiatomiges O-H...N Modell, bei dem alle Kraftkonstanten bis auf die für die Frequenz ν_B und die Frequenz ν_{OH} gleich Null gesetzt werden
3. ein Zweimassenmodell, z. B. Phenol...Triäthylamin, bei dem alle Kraftkonstanten bis auf die für die Frequenz ν_B gleich Null gesetzt werden

Der Wert für die Kraftkonstante $f_{OH...N}$ aus dem Zweimassenmodell kommt dabei dem Zahlenwert, den die vereinfachte Normalkoordinatenanalyse liefert, viel näher, als die aus dem dreiatomigen Modell O-H...N berechnete Kraftkonstante, die viel zu klein ist.

Das Zweimassenmodell unter Berücksichtigung der Gesamtmassen der Teilmoleküle scheint für die Zuordnung von H-Brückenvalenzschwingungen manchmal nützlich zu sein, vor allem dann, wenn keine allzu starken Kopplungen der H-Brücke mit intramolekularen Schwingungen auftreten.

Cummings und Wood (147) führten Kraftkonstantenberechnungen für 24 verschiedene Phenol-Pyridin-Komplexe durch. Dabei berechneten sie zuerst die Kraftfelder für die Einzelkomponenten, die anschließend als Ausgangskraftkonstanten für die Komplexe verwendet wurden. Für den H-Brückenkomplex setzten sie eine Diagonalkraftkonstante für die Valenzschwingung und eine zusätzliche harmonische Wechselwirkungskraftkonstante f_{WW} zwischen der OH-Valenz und der H...O-Valenz ein (147). Aus den Diagonalkraftkonstanten für die OH-Bindung f_{OH} und für die OH...N Brückenschwingung f_B, sowie der Wechselwirkungskraftkonstanten f_{WW}

zwischen der OH und der H...N Koordinate entwickelten sie den Ausdruck

$$f_R = (f_{OH}\, f_B - f_{WW})^2 / (f_{OH} - 2f_{WW} + f_B)$$

als Kraftkonstante für die Dissoziation des Komplexes.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Normalkoordinatenanalyse des Komplexes ähnlich vorgegangen wie von Cummings und Wood vorgeschlagen. Wechselwirkungskraftkonstanten für die H-Brücke wurden aber nicht berücksichtigt, da experimentell nur eine Frequenz, und zwar die der H-Brückenstreckschwingung zugänglich war.

Als erstes wurden die Kraftkonstanten für die Einzelmoleküle berechnet, die dann als Startwerte für die Normalkoordinatenanalysen der Komplexe dienten. Dabei wurden alle Kraftkonstanten bis auf die für die NH-Valenzschwingung auf ihren ursrünglichen Werten festgehalten. Im Komplex wurden also nur die Kraftkonstanten f_{NH} und f_B, die für die H-Brücke neu eingeführte Valenzkraftkonstante, angepaßt. Die restlichen fünf Diagonalkraftkonstanten für den H-Brückenkomplex wurden gleich Null gesetzt und konstant gehalten.

Folgende Rechnungen wurden für die Komplexe durchgeführt:

1. Anpassung der durch Assoziation zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen NH-Frequenzen ohne Berücksichtigung einer H-Brückenschwingungsfrequenz
   Für die geänderten Kraftkonstanten f_{NH} erhielt man für die 1:1 Selbstassoziate ($f_{NH(SA)}$) und die 1:1 Heteroassoziate ($f_{NH(HA)}$) die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte:

Tabelle 17

Substanz	f_{NH}	$f_{NH(SA)}$	$f_{NH(HA)}$
Aziridin	6.2168	5.8795	6.0506
Azetidin	6.2518	5.9917	6.2239
Pyrrolidin	6.2631	5.9736	6.1905
Piperidin	6.2799	5.9699	6.172

Einheit für f ist mdyn/Å

2. Wechselweise Anpassung der durch Heteroassoziation verschobenen NH-Streckschwingungsfrequenz im IR-Bereich und der Streckschwingung der H-Brücke (N-H...O) im FIR-Bereich. Dabei wurde jeweils für zwei FIR-Frequenzen gerechnet, da in den FIR-Spektren aller vier Komplexe je zwei schwache Differenzbanden zwischen 95 cm^{-1} und 135 cm^{-1} nachzuweisen waren, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.
Die FIR-Frequenzen und die Kraftkonstanten für die H-Brückenvalenzschwingungen, sowie die geänderten Kraftkonstanten $f^*_{NH(HA)}$ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 18

Substanz	$\nu_{NH..O}$	$f_{NH..O}$	$f^*_{NH(HA)}$
Aziridin	118	0.1068	5.9578
	133	0.1368	5.9317
Azetidin	98	0.1052	6.1327
	126	0.1882	6.0605
Pyrrolidin	100	0.1352	6.0731
	130	0.2652	5.9596
Pyrrolidin (EB)	100	0.1252	6.0821
	130	0.2252	5.9948
Piperidin	100	0.1492	6.0425
	125	0.2526	6.9524

Einheiten: für die Frequenzen cm^{-1}
für die Kraftkonstanten mdyn / Å

Trägt man in einem Diagramm die FIR-Frequenzen gegen die Ringgröße auf, erhält man den in Abbildung 113 dargestellten Kurvenverlauf.
In Abbildung 114 ist zum Vergleich die Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung bei Ausbildung eines Eigen- und Heteroassoziates in Abhängigkeit von der Größe der Moleküle gezeichnet.

Auffällig ist der flachere Kurvenverlauf in Abb. 113. Als Ursache dafür sind vermutlich Einflüsse auf die H-Brückenfrequenzen durch Wechselwirkungen mit anderen Schwingungen anzusehen.

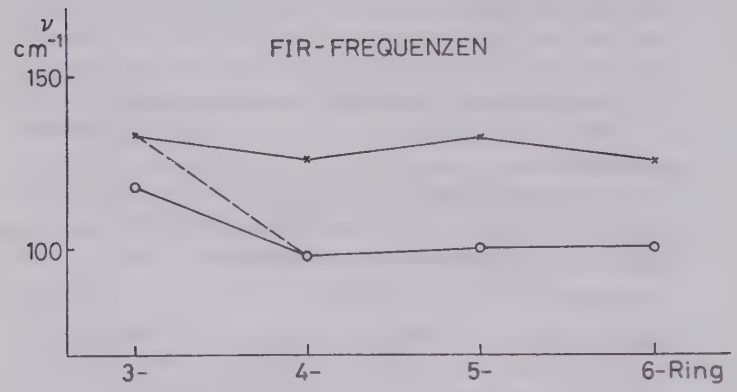


Abb. 113 Frequenzen der H-Brückenvalenzschwingung in Abhängigkeit von der Ringgröße

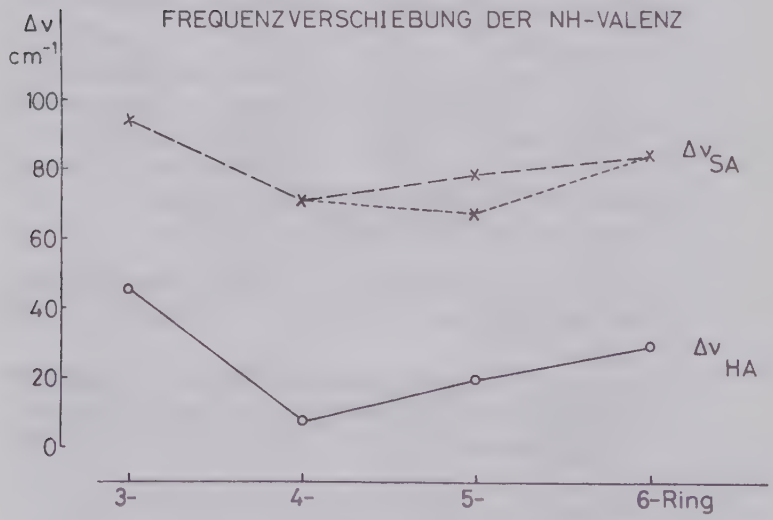


Abb. 114 Frequenzverschiebung der NH-Valenz bei Eigenassoziation und Heteroassoziation in Abhängigkeit von der Ringgröße

Wegen der relativ starken Verschiebung der NH-Valenzschwingung im Komplex Aziridin-Aceton und unter der Annahme, daß die Frequenzverschiebung als Maß für die Stärke der H-Brücke angesehen werden kann, sollte man für diesen Komplex eine deutlich höhere H-Brückenstreckschwingungsfrequenz vermuten als bei den anderen Komplexen. Nimmt man daher an, daß die FIR-Frequenz bei 133 cm^{-1} und nicht die bei 118 cm^{-1} der H-Brückenvalenzschwingung des 1:1 Heteroassoziates entspricht, erhält man für den vorderen Teil der in Abbildung 113 dargestellten Kurve (strichliert) nahezu dieselbe Steigung wie für die NH-Frequenzverschiebung bei Assoziation, wenn man vom Drei- zum Vierring übergeht. Die Steigung für Vier-, Fünf- und Sechsring bleibt unverändert.

Obwohl die höhere H-Brückenfrequenz besser mit der NH-Frequenzverschiebung übereinstimmt, wird beim Gemisch Aziridin-Aceton, wie bei den anderen Komplexen auch, die niederste FIR-Frequenz als H-Brückenstreckschwingung interpretiert.

In der nächsten Abbildung sind die Kraftkonstanten f_{HB} für die H-Brücke als Funktion der Ringgröße dargestellt und mit den Änderungen der NH-Valenzkraftkonstanten verglichen, die durch Komplexbildung verursacht werden. Die Änderung der Kraftkonstanten $\Delta f_2 = f_{NH} - f_{NH(HA)}$ für die Ausbildung eines 1:1 Heteroassoziates zeigt den gleichen Kurvenverlauf wie die Frequenzänderung der NH-Valenz. Für die Änderung der NH-Valenzkraftkonstanten unter Berücksichtigung einer Kraftkonstanten f_{HB} für die Valenzschwingung der H-Brücke erhält man einen ähnlichen Verlauf ($\Delta f_3 = f_{NH} - f^*_{NH(HA)}$).

Die Kraftkonstanten für die Valenzschwingung der H-Brücke f_{HB} zeigen für Azetidin, Pyrrolidin und Piperidin mit Aceton ähnliches Verhalten, während Aziridin eine Ausnahme bildet. Die Normalkoordinatenanalyse liefert für den Komplex Aziridin-Aceton eine Valenzkraftkonstante für die H-Brücke, die etwa denselben Zahlenwert besitzt wie die für den Komplex Azetidin-Aceton. Daraus könnte man schließen, daß die Verschiebung der NH-Valenzfrequenz und damit die Änderung der NH-Kraftkonstanten die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung besser beschreibt als die N-H...O Valenzschwingung selbst. Deren Frequenz läßt sich nicht allein durch die Valenzkraftkonstante für die Wasserstoffbrückenstreckschwingung beschreiben. Sie wird in gleichem Maße von Wechselwirkungskraftkonstanten bestimmt, da Kopp-

lungen mit niederenergetischen Schwingungen möglich sind. Vor allem beim Komplex Aziridin-Aceton treten sehr große Kopplungen mit den CH_2-Deformationsschwingungen auf, wie aus der Normalkoordinatenanalyse für den Komplex hervorgeht.

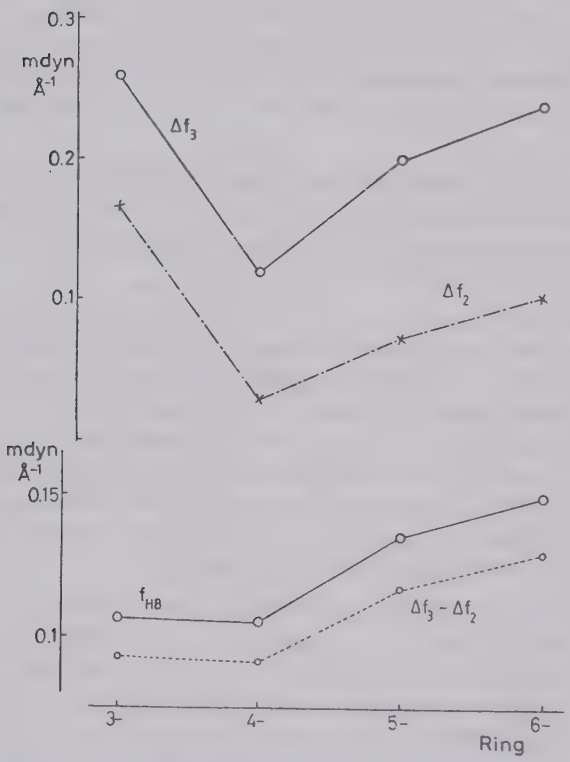


Abb. 115 Änderung der NH-Kraftkonstanten in Abhängigkeit von der Ringgröße für das Heteroassoziat mit Berücksichtigung von f_{HB} (Δf_3) und ohne H-Brückenkraftkonstante (Δf_2), sowie Differenz zwischen Δf_3 und Δf_2. Valenzkraftkonstante f_{HB} für die H-Brücke unter Verwendung der jeweils niedersten FIR-Frequenz.

Der Hamiltonoperator für ein ungebundenes System mit i Eigenfrequenzen lautet

$$H_o \Psi_{io} = E_{io} \Psi_{io} \qquad (H_o = H_{Mol_1} + H_{Mol_2})$$

Behandelt man den Einfluß einer H-Brücke als kleine Störung des Gesamtsystems, erhält man für den Gesamthamiltonoperator

$$H_B = H_o + \Delta H$$

Die Anwendung der Schrödingerschen Störungstheorie ergibt für die Eigenwerte des Komplexes (gestörtes System)

$$E_i = E_{io} + H_{ii} + \sum_{(i \neq j)} \frac{(H_{ij})^2}{E_i - E_j}$$

Dabei ist $H_{ij} = \int \Psi^*_{oi} \, \Delta H \, \Psi_{oj} \, d\tau$

Man betrachtet zwei Fälle:

1. $E_i = E_{NH}$, wobei $E_{NH} \gg E_j$ (für die Brücke)

   ⇝ die Störenergie 2. Ordnung ist klein gegen die 1. Ordnung

   d. h. $\Delta \nu_{NH} = \Delta \nu (\Delta f_{NH})$

   Die Änderung der NH-Valenzfrequenz durch Ausbildung einer H-Brücke ist eine Funktion der Änderung der NH-Valenzkraftkonstante. Wechselwirkungen spielen praktisch keine Rolle.

2. $E_i = E_{NH...O}$, wobei $E_i \approx E_j$,

   d. h. die Störungen 1. Ordnung und 2.Ordnung sind ungefähr gleich groß.

   ⇝ $\Delta \nu_{NH...O} = \nu_{NH...O} = \Delta \nu (f_{HB}, f_{WW}) =$

   $= \nu_{NH} (f_{NH...O}, f_{WW})$

   Die H-Brückenstreckfrequenz ist eine Funktion der Kraftkonstanten für die Brückenfrequenz und zusätzlicher Wechselwirkungskraftkonstanten.

Die H-Brückenschwingung wird i. a. als anharmonisch angesehen (148). Für die harmonische Beschreibung dieser Schwingung werden dann große Wechselwirkungskraftkonstanten benötigt.

Mit obiger Oberlegung kann man zeigen, daß im anharmonischen Fall die Frequenz der H-Brückenschwingung selbst, bzw. ihre Kraftkonstante die Bindungsverhältnisse im Komplex schlechter wiedergibt, als die Verschiebung der NH-Valenzfrequenz.

Ebenso wichtig ist die Frage, in wie weit ν_{HB} mit der Bindungsenthalpie der Wasserstoffbrücke korreliert ist. Diese Frage kann entweder durch direkten Vergleich der Frequenz mit ΔH beantwortet werden, oder durch Vergleich mit $\Delta \nu_{AH}$ innerhalb einer homologen Reihe. In der Literatur sind Beispiele beschrieben, bei denen ν_{HB} mit $\Delta \nu_{AH}$ entweder überhaupt nicht oder gegenläufig korreliert ist (145).

Wie die Ergebnisse der FIR- und IR-Messungen zeigen, läßt sich auch in den untersuchten Komplexen keine Korrelation zwischen der Frequenzverschiebung $\Delta \nu_{NH}$ und der H-Brückenstreckfrequenz ν_{HB} finden.

Geht man davon aus, daß die Frequenz ν_{HB} die Bindungsverhältnisse richtig wiedergibt und die Kraftkonstante f_{HB} ein gutes Maß für die Bindungsstärke der Wasserstoffbrücke ist, dann wäre die Bindung im Komplex des Aziridins und Azetidins ungefähr gleich stark und würde vom Pyrrolidin zum Piperidin zunehmen, wie aus Abb. 115 zu ersehen ist, die die Kraftkonstante der Brücke f_{HB} in Abhängigkeit von der Ringgröße zeigt. Dieses Verhalten könnte eventuell durch Beiträge unterschiedlich großer Polarisierbarkeitskräfte in der N-H-Bindung und damit anderer Elektronendichteverteilung im H-Brückenkomplex erklärt werden. Ferner könnten auch chargetransfer Anteile zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie der Wasserstoffbrücke diskutiert werden.

Lineare Korrelationen zwischen der Frequenzverschiebung und dem N-H Abstand oder dem H...O Abstand, wie sie z. B. für die Wasserstoffbrücken in Kristallen gefunden wurden (149),

lassen sich auf Untersuchungen in der Gasphase bzw. Matrix nicht übertragen.

In der folgenden Abbildung sind die aus der Normalkoordinatenanalyse erhaltenen Werte für die H-Brückenkraftkonstante f_{HB} und die Änderungen der NH-Valenzkraftkonstante f_{NH} gegen die Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung aufgetragen.

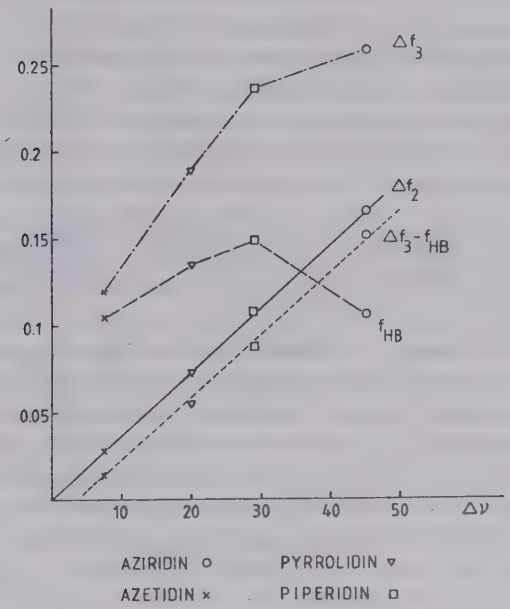


Abb. 116 Kraftkonstante f_{HB} und Änderungen der Kraftkonstanten f_{NH} in Abhängigkeit von der Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung

—·—·— Änderung von f_{NH} unter Berücksichtigung von f_{HB}

———— H-Brückenkraftkonstante f_{HB}

——— Änderung von f_{NH} ohne Berücksichtigung von f_{HB}

------ Differenz $\Delta f_3 - f_{HB}$, also der Änderung von f_{NH} unter Berücksichtigung von f_{HB} minus f_{HB}.

Für die H-Brückenkraftkonstante f_{HB} gegen die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{NH}$ erhält man für die Komplexe zwischen Azetidin, Pyrrolidin und Piperidin mit Aceton nahezu eine Gerade. Der Wert für den Komplex Aziridin-Aceton weicht stark davon ab. Das würde bedeuten, daß die zuerst genannten Komplexe ähnliche Eigenschaften besitzen, während sich der Komplex zwischen Aziridin und Aceton anders verhält.
Erklären läßt sich dieses Verhalten mit der stärkeren Ringspannung des Aziridins. Bei diesem Molekül kann man quasiaromatischen Charakter diskutieren, der auf die starke Ringspannung des Dreiringes zurückzuführen ist. Dafür sprechen auch die CN- und CC-Abstände, die mit Werten von 1.475 10^{-10} m bzw. 1.481 10^{-10} m zwischen den Bindungslängen für eine C-C-Einfachbindung (1.54 10^{-10} m) und eine C=C-Doppelbindung (1.33 10^{-10} m) liegen. Auch die HCH-Winkel mit 115.7° sind gegenüber dem Tetraederwinkel mit 109.5° stark gespreizt (150). Aus der Verbrennungswärme wurde für Aziridin eine Spannungsenergie von 96 kJ mol^{-1} ermittelt (150).

Trägt man die Änderung der Kraftkonstanten $\Delta f_2 = f_{NH} - f_{NH(HA)}$ ohne Berücksichtigung der H-Brückenkraftkonstante f_{HB} gegen die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{NH}$ auf, liegen alle Punkte auf einer Geraden. Ebenso erhält man eine lineare Beziehung zwischen der Differenz $\Delta f_3 - f_{HB}$ und der Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{NH}$. Eine Abweichung von der Linearität findet man, wenn man die Änderung der Kraftkonstante $\Delta f_3 = f_{NH} - f^*_{NH(HA)}$ unter Berücksichtigung der H-Brückenkraftkonstante f_{HB} gegen die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{NH}$ aufträgt. Der Wert für den Komplex Aziridin-Aceton weicht von der Geraden ab.

Zum Vergleich mit den aus der Normalkoordinatenanalyse erhaltenen Kraftkonstanten für die H-Brücke wurden aus den gemessenen FIR-Frequenzen und den reduzierten Massen der Gesamtmoleküle (Zweimassenmodell) Kraftkonstanten für die H-Brücke abgeschätzt. Die so erhaltenen Werte

$f^* = 0.2013$ mdyn $Å^{-1}$ für Aziridin,
$f^* = 0.1614$ mdyn $Å^{-1}$ für Azetidin,
$f^* = 0.1867$ mdyn $Å^{-1}$ für Pyrrolidin und
$f^* = 0.202$ mdyn $Å^{-1}$ für Piperidin

sind durchweg zu hoch und können als oberste Grenze für die H-Brückenkraftkonstanten angesehen werden. Sie zeigen denselben Trend wie die Änderungen der NH-Valenzkraftkonstanten und können als grobe Näherung für die H-Brückenbindung angesehen werden.

3. Vorwärtsrechnung für die Komplexe mit unveränderten Kraftfeldern für die Teilmoleküle, aber mit einer zusätzlichen Kraftkonstanten f_{HB} für die Wasserstoffbrückenbindung.

   Vergleicht man die für die Komplexe berechneten Frequenzen mit den für die Teilmoleküle erhaltenen Frequenzwerten, findet man in der Rasse A'' praktisch keine Unterschiede zwischen den beiden Rechnungen. In der Rasse A' dagegen treten wegen kinematischer Kopplungen Unterschiede in den berechneten Frequenzen zwischen denen der Teilmoleküle und denen der Komplexe auf.

   Große Frequenzverschiebungen findet man z. B. für die NH-Valenzschwingungen aller vier Komplexe. Tabelle 19 zeigt die NH-Frequenzen der Einzelmoleküle in der Matrix zusammen mit den durch die Komplexbildung zu kleineren Wellenzahlen verschobenen gemessenen Frequenzen (= den berechneten) und den durch die kinematische Kopplung zu höheren Frequenzen verschobenen NH-Frequenzen (Spalte 3). In Spalte 4 sind die Differenzen zwischen den NH-Frequenzen der Spalte 3 und denen der Einzelmoleküle (Spalte 1) und in der letzten Spalte sind die Differenzen zwischen den Werten der Spalte 3 und denen der Spalte 2, also den durch Komplexbildung verschobenen NH-Frequenzen eingetragen.

Tabelle 19

Substanz	$\nu_{M_{exp.}}$	$\nu_{HA_{exp.}}$	$\nu_{HA_{ber.}}$	d_1	d_2
Aziridin	3353	3308	3384.9	31.9	76.9
Azetidin	3364	3357	3387.8	23.8	30.8
Pyrrolidin	3367	3347	3397.8	30.8	50.8
Piperidin	3372	3343	3406.5	34.5	63.5

Differenz $d_1 = \nu_{HA_{ber.}} - \nu_{M_{exp.}}$; Differenz $d_2 = \nu_{HA_{ber.}} - \nu_{HA_{exp.}}$

Für die Komplexe des Azetidins, Pyrrolidins und Piperidins mit Aceton findet man außerdem geringe Abweichungen bei den Frequenzen einiger niederfrequenter Gerüstschwingungen, bei den Torsionen und bei der C=O out of plane Deformationsschwingung des Acetons. Diese durch rein kinematische Kopplung hervorgerufenen Frequenzverschiebungen liegen zwischen 2 cm^{-1} und 8 cm^{-1}, sind also minimal und bewegen sich im Rahmen der Anpaßgenauigkeit.

Anders dagegen beim Komplex Aziridin-Aceton. Hier findet man nicht nur im Bereich der NH-Valenzschwingung sehr starke durch kinematische Kopplung verursachte Frequenzverschiebungen, sondern bei fast allen Frequenzen der Rasse A' des Teilmoleküls Aziridin. Die Frequenzen des Acetons ändern sich nicht stärker als bei den anderen Komplexen.

Die bei der Rechnung beobachteten Abweichungen im Komplex Aziridin-Aceton betragen bis zu 80 cm^{-1} und sind auch bei einem reinen Diagonalkraftfeld vorhanden. Weiter konnte gezeigt werden, daß die Stärke der kinematischen Kopplung vom Kraftkonstantenmodell für das Teilmolekül Aziridin abhängig ist. Die mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse berechneten Frequenzen für zwei Kraftfelder sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Außerdem enthält die Tabelle die experimentellen und berechneten Frequenzen für das Teilmolekül Aziridin zusammen mit der durch Komplexbildung verschobenen NH-Frequenz.
Es wurden nur die Frequenzen der 10 Normalschwingungen des 1. Symmetrieblockes (Rasse A') in die Tabelle aufgenommen, da sich im 2. Symmetrieblock die Frequenzen durch kinematische Kopplung nicht verändern.

Tabelle 20

Teilmolekül	Komplex	Kraftfeld 1 Komplex		Kraftfeld 2 Komplex	
$\nu_{ber.}$	$\nu_{exp.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu^*_{ber.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu^*_{ber.}$
3353	3308	3308	3384.9	3308	3384.9
3074.6	3079	3074.8	3074.8	3074.6	3074.6
3014.6	3015	3014	3014.1	3014.9	3014.9
1481.9	1483	1404.3	1404.3	1424.9	1424.9
1271.9	1268	1319.1	1319.1	1290.3	1290.3
1205.8	1209	1226.9	1226.9	1219.9	1219.9
1092.6	1090	1091	1091	1079.4	1079.4
994.9	998	960-9	960.9	976.6	976.6
853.6	856	828.9	828.9	840.3	840.3
774.3	773	807.1	807.1	824.1	824.1

Spalte 1: mit der Normalkoordinatenanalyse berechnete Frequenzen für das Teilmolekül Aziridin

Spalte 2: experimentelle Werte für den Komplex. Diese Werte unterscheiden sich von denen des Teilmoleküls Aziridin nur in der Frequenz der NH-Schwingung

Spalte 3: angepaßte Frequenzen für den Komplex (mit Kraftfeld 1)

Spalte 4: Vorwärtsrechnug des Komplexes mit unveränderten Kraftkonstanten für die Teilmoleküle unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Kraftkonstante für die H-Brücke f_{HB}

Spalte 5: } analog zu Spalten 3 und 4 für Kraftfeld 2
Spalte 6: }

Zusammenfassung der IR-Ergebnisse

In den beiden folgenden Abbildungen sind die NH-Absorptionsbanden der vier verschiedenen Ringe in der Gasphase und in einer Stickstoffmatrix dargestellt.

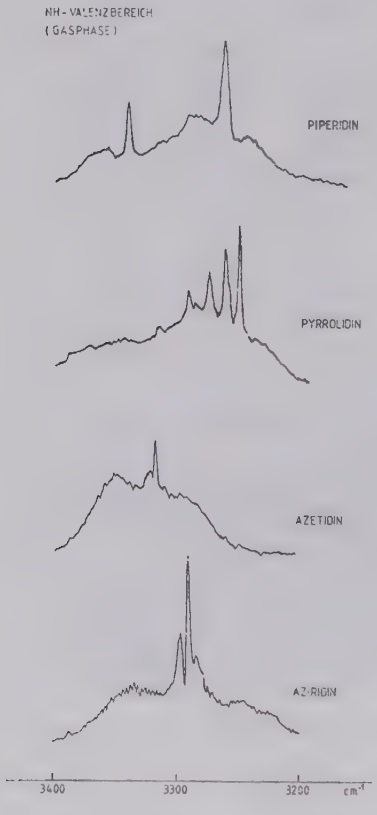


Abb. 117 NH-Valenzbereich in der Gasphase

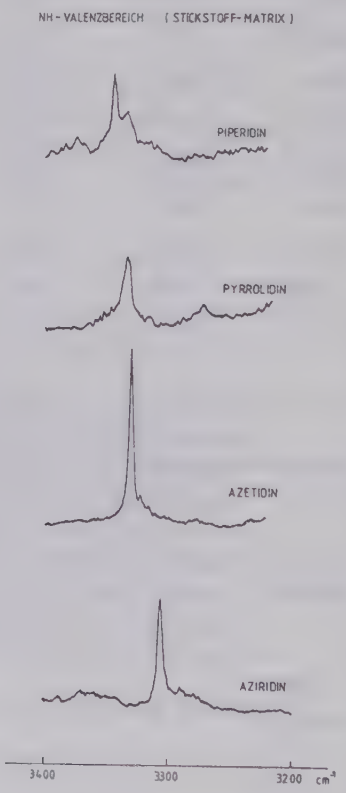


Abb. 118 NH-Valenzbereich in der N_2-Matrix

Bei Aziridin und Azetidin ist in der Gasphase jeweils eine NH-Absorption mit deutlicher Bandenkontur nachzuweisen. Im Pyrrolidin ist die schwache NH-Absorption durch die Ringpuckering überlagert und bei Piperidin liegen in der Gasphase zwei Konformere vor.

Das Matrixspektrum (Abb. 118) zeigt für alle vier Moleküle jeweils eine einzige scharfe Absorptionslinie, die im Falle des Piperidins deutlich aufgespalten ist. Diese Aufspaltung läßt auf die Ausbildung eines Dimeren in der Matrix schließen.
In der Matrix findet man eindeutig eine Frequenzerhöhung der NH-Valenzschwingung mit zunehmender Ringgröße. In der Gasphase sind die NH-Frequenzen für Vier- und Fünfring nahezu gleich.

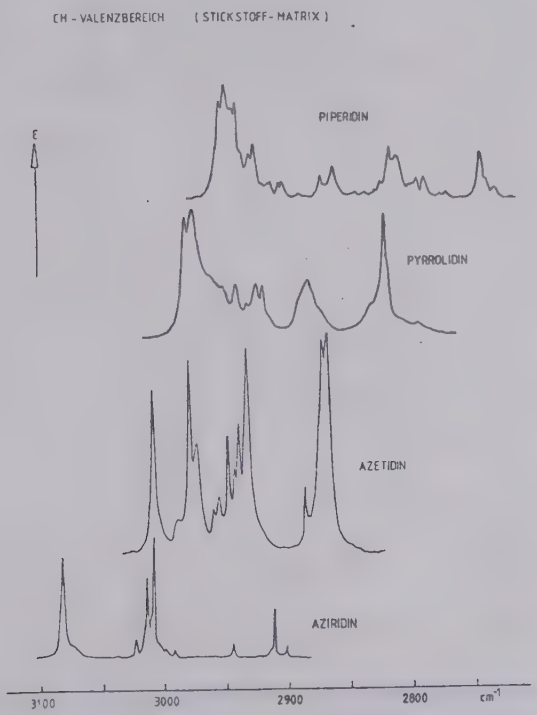


Abb. 119 CH-Valenzschwingungsbereich in der Matrix für die vier verschiedenen Ringe

Die Abbildungen 119 und 120 zeigen die Spektren der vier untersuchten Moleküle im CH-Valenzbereich. In der Gasphase (Abb. 120) und in der N_2-Matrix (Abb. 119) stellt man eine Erniedrigung der CH-Valenzfrequenzen mit zunehmender Ringgröße fest.

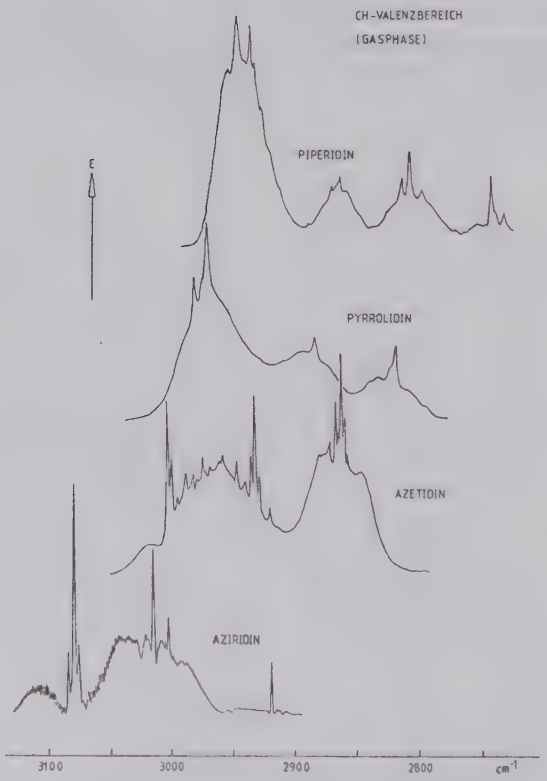


Abb. 120 CH-Valenzschwingungsbereich (Gasphase) der vier untersuchten Verbindungen

Wie die Abbildungen 121 und 122 zeigen, kommen Krueger und Jan (138) bei ihren Untersuchungen der Konformationsgleichgewichte cyclischer Imine in CCl_4-Lösung für den CH-Valenzschwingungsbereich zum selben Ergebnis.

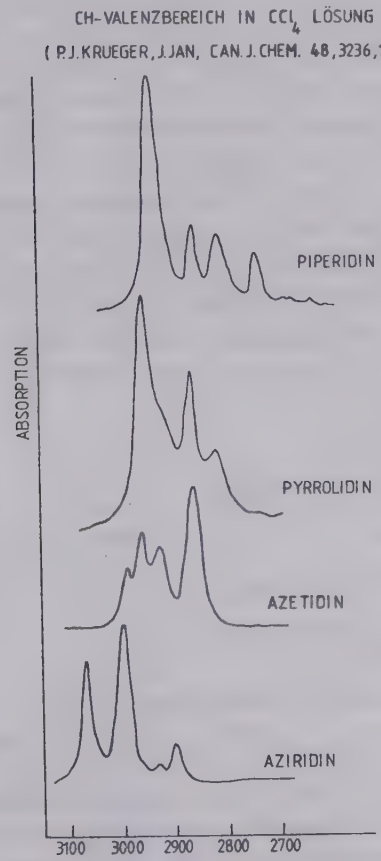


Abb. 121 CH-Valenzbereich für die vier Verbindungen in CCl_4-Lösung

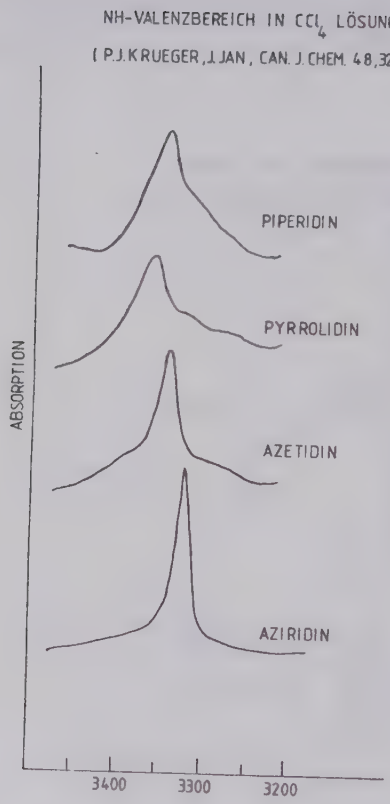


Abb. 122 NH-Valenzbereich der vier Verbindungen in CCl_4-Lösung

Beim NH-Valenzbereich finden sie in der CCl_4-Lösung eine Erhöhung der Frequenz vom Drei- zum Fünfring und eine kleine Verschiebung der NH-Frequenz des Piperidins zu etwas niedrigerer Frequenz im Vergleich zum Pyrrolidin. Diese Frequenzerniedrigung kommt wahrscheinlich durch Ausbildung von H-Brücken in der CCl_4-Lösung zustande, wodurch die effektive Ladung am N-Atom vermindert werden dürfte.

Erklärt wird diese von Bohlmann (116) für einige cyclische Imine gefundene Verschiebung der CH-Valenzfrequenzen zu kleineren Wellenzahlen bei gleichzeitiger Verschiebung der NH-Valenzfrequenzen zu höheren Wellenzahlen mit einer Abnahme der Ladungsdichte am N-Atom und teilweise Delokalisierung der Ladung auf die benachbarten CN-Bindungen (151, 152), wenn eine oder mehrere α-CH-Bindungen in trans-Stellung zum einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs vorhanden sind. Die Hybridisierung am N-Atom in einer solchen Molekülkonformation unterscheidet sich also von der einer anderen Konformation, bei der keine α-CH-Bindungen mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs in geometrische Wechselwirkung treten können. Beim Piperidin sind solche Wechselwirkungen möglich.

Mit zunehmender Ringgröße nimmt der s-Anteil in der NH-Bindung ab. Das äußert sich in einer Verschiebung der NH-Valenzfrequenz zu höheren Wellenzahlen. Die CH-Valenzfrequenzen dagegen werden zu kleineren Wellenzahlen verschoben, da die Ringspannung abnimmt.

Das wirkt sich in gleicher Weise auf die Kraftkonstanten für die NH- bzw. CH-Valenzen aus (153), wie aus Tabelle 21 ersichtlich.

Tabelle 21

Substanz	f_{CH}	f_{NH}	f_{CN}	f_{CC}
Aziridin	5.0008	6.1946	4.0075	4.0526
	4.9999*		4.9604*	4.7727*
Azetidin	4.6990	6.2308	4.3882	4.2485
	4.7597			
	4.6872*		4.8582*	4.6235*
	4.7897*			
Pyrrolidin	4.4186	6.2320	4.3914	4.2534
	4.6928			3.9332
Piperidin	4.5968	6.2724	4.7221	4.4016
	4.4171			4.3106
	4.4306			

* Kraftfeld 2 für die beiden ersten Moleküle

Die aus der Normalkoordinatenanalyse erhaltenen Zahlenwerte für die CH-Valenzkraftkonstanten zeigen eine deutliche Abnahme mit steigender Ringgröße, während die NH-Valenzkraftkonstanten größere Werte annehmen. Die Kraftkonstanten f_{NH} für Azetidin und Pyrrolidin sind nahezu gleich groß, obwohl der prozentuale s-Charakter für das Molekülorbital des Stickstoffs beim Pyrrolidin kleiner ist, als für das beim Azetidin (154).
Zum Vergleich sind in obiger Tabelle auch die Zahlenwerte für die Kraftkonstanten f_{CC} und f_{CN} aufgeführt.
Für Aziridin und Azetidin wurden zwei Sätze von Kraftkonstanten gefunden, die die gemessenen Frequenzen gut beschreiben. Die größten Unterschiede liegen in den Werten für die CN- und CC-Kraftkonstanten.
Die Änderungen von Bindungsenergie und s-Charakter einer Bindung gehen parallel. Das bedeutet für die untersuchten Ringe, daß mit steigender Ringgröße die Bindungsenergien für die CH-Bindungen und das einsamen Elektronenpaar am Stickstoff zunehmen und die für die CN- und CC-Bindungen abnehmen sollten. Danach müßten aber die Kraftkonstanten für die CN- und CC-Bindungen mit wachsender Ringgröße zunehmen.

Kohlrausch et al. (155) fanden bei einer Untersuchung von Cycloparaffinen eine Abnahme der CC-Valenzkraftkonstanten beim Übergang vom schwach gespannten Fünfring zum stark gespannten Dreiring. Daher sollte den Kraftfeldern mit den kleineren Werten für die CN- und CC-Kraftkonstanten bei den Verbindungen Aziridin und Azetidin der Vorzug gegeben werden, da hier dieselbe Tendenz festzustellen ist, während bei den Kraftfeldern 2 die Kraftkonstanten für die CN- und CC-Bindungen mit steigender Ringspannung zunehmen würden.

Im Folgenden soll diskutiert werden, wie sich die NH-Schwingungsfrequenzen der untersuchten Moleküle bei Ausbildung einer H-Brücke in Abhängigkeit von der Ringgröße ändern. Abbildung 123 zeigt die Frequenzen der freien NH-Valenzschwingung in der Gasphase und in der Stickstoffmatrix zusammen mit den Frequenzen der durch Eigenassoziation und Heteroassoziatbildung verschobenen NH-Valenzschwingungsfrequenzen in Abhängigkeit von der

Ringgröße.
Die Frequenzen in der Matrix liegen bei etwas höheren Werten als in der Gasphase. Durch die Assoziatbildung werden die NH-Frequenzen erniedrigt, und zwar bei der Eigenassoziation mehr als bei Ausbildung eines Heteroassoziates mit Aceton.

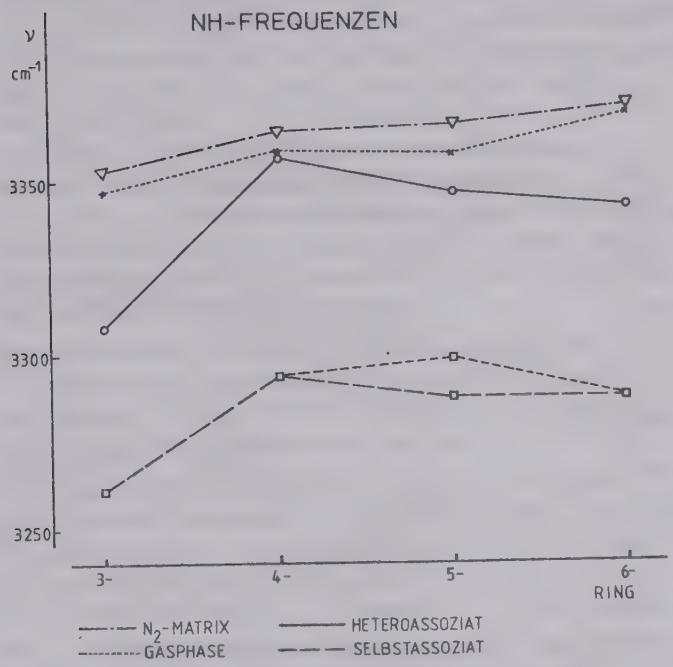


Abb. 123 NH-Valenzfrequenzen für die freie und die im Komplex gebundene NH-Valenz

Die größte Frequenzverschiebung findet man beim Aziridin, was darauf hinweist, daß Aziridin die stärksten H-Brücken in der untersuchten Reihe ausbildet. Der Vierring Azetidin besitzt im Assoziat die höchste NH-Frequenz -im Eigenassoziat des Pyrrolidins

wird die niedrigere der beiden Frequenzen dem 1:1 Selbstassoziat zugeordnet-, d. h. die NH-Bindung im Azetidin ist relativ fest und zeigt nur geringe Tendenz zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Das äußert sich auch in der sehr geringen Frequenzverschiebung und somit in einem Minimum des Kurvenverlaufes beim Azetidin, wenn man die Änderungen der NH-Valenzfrequenzen für die 1:1 Selbstassoziate $\Delta\nu_{SA} = \nu_{NH} - \nu_{NH(SA)}$ und die 1:1 Heteroassoziate $\Delta\nu_{HA} = \nu_{NH} - \nu_{NH(HA)}$ gegen die Ringgröße aufträgt (Abb. 124).

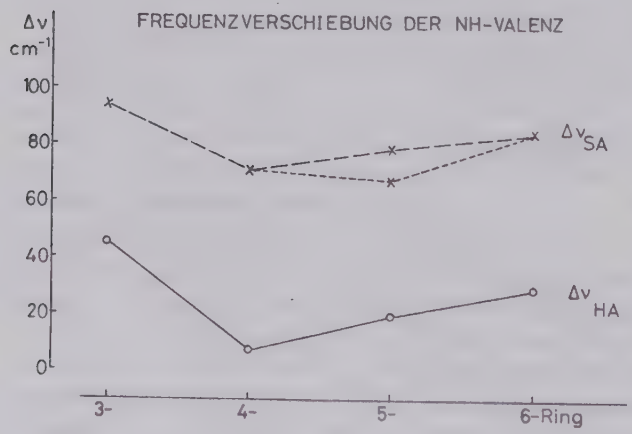


Abb. 124 Frequenzverschiebungen der NH-Valenzschwingung bei Ausbildung von Selbstassoziaten und Heteroassoziaten

Diese Frequenzverschiebungen $\Delta\nu_{SA}$ und $\Delta\nu_{HA}$ können als Maß für die Protonendonatorfähigkeit bei Ausbildung einer H-Brückenbindung angesehen werden. Danach ist Aziridin der beste und Azetidin der schlechteste Protonendonator in der untersuchte Reihe. Gleichzeitig kann man auf Grund der Frequenzverschiebung auch auf die Stärke der H-Brücke schließen.

Betrachtet man die Frequenzverschiebungen für die Komplexe von Vier-, Fünf- und Sechsring, findet man praktisch eine lineare Zunahme der H-Brückenbindungsstärke mit der Ringgröße. Der Dreiring bildet eine Ausnahme, da er die stärkste H-Brücke ausbildet. Eine mögliche Erklärung für diese Sonderstellung des Aziridins wäre die starke Ringspannung, hervorgerufen durch die gebogenen Bindungen und die gegenüber offenkettigen Verbindungen stark verkleinerten Bindungswinkel. Dadurch wird die Elektronendichte außerhalb des Ringes in den CH_2-Gruppen größer und im Ring und somit auch am N-Atom kleiner. Messungen der chemischen Verschiebung δ_{NH} für cyclische Imine (141,142) führen zum gleichen Ergebnis.
Beim Azetidin macht sich die Ringspannung zwar noch bemerkbar, hat aber wesentlich geringeren Einfluß, da sich hier wie im Cyclobutan (154) die nicht gebundenen, gegenüberliegenden Ringatome diagonal abstoßen sollten. Die Elektronendichte außerhalb des Ringes wird dadurch kleiner. Bei Pyrrolidin und Piperidin wirkt sich die Ringspannung praktisch nicht mehr aus.

Vergleicht man die bei Komplexbildung mit Aceton gefundenen Frequenzverschiebungen der NH-Valenzschwingung in Abhängingkeit von der Ringgröße mit Literaturdaten, findet man bei allen Untersuchungen stets einen Extremwert beim Vierring.

Lippert und Prigge z. B. untersuchten schwingungsspektroskopisch den Einfluß der Ringgröße auf die Spektren cyclischer Imine in der flüssigen Phase und in Triäthylaminlösung (69), sowie die Assoziationskonstanten mit Phenol in CCl_4-Lösung (143). Sie fanden für die Assoziationskonstante $K_{ass.}$ in Abhängigkeit von der Ringgröße den in Abbildung 125 wiedergegebenen Kurvenverlauf mit einem Extremwert beim Azetidin (oberstes Diagramm). Zum Vergleich sind die Frequenzdifferenzen $\nu_a - \nu_{fl}$, $\nu_g - \nu_{fl}$ und $\nu_g - \nu_a$ eingezeichnet. $\nu_a - \nu_{fl}$ ist die Differenz zwischen der NH-Frequenz bei Assoziation mit Triäthylamin und der Eigenassoziatbildung. Sie kann als Maß für die Elektronendonatorfähigkeit angesehen werden, während die Differenzen $\nu_g - \nu_{fl}$ bzw. $\nu_g - \nu_a$, also die NH-Frequenzdifferenzen zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase bzw. zwischen der Gasphase und in Triäthylaminlösung als Maß für

die Protonendonatorfähigkeit gelten können.

Azetidin wäre also der beste Elektronendonator bzw. der schlechteste Protonendonator und Aziridin der beste Protonendonator und schlechteste Elektronendonator in der untersuchten Reihe.

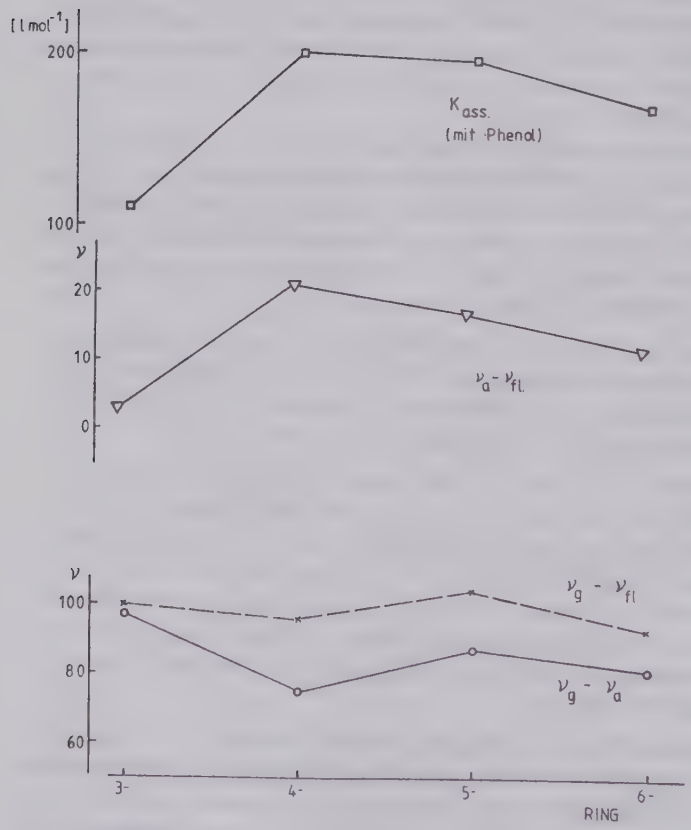


Abb. 125 Assoziationskonstante mit Phenol und Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit von der Ringgröße

Die Bestimmung des p_{Ka}- Wertes in Wasser (37) und die Untersuchungen von Searles et al. (139) zur Ausbildung von H-Brücken zwischen cyclischen Iminen und CH_3OD führten zu den in Abbildung 126 dargestellten Zusammenhängen.

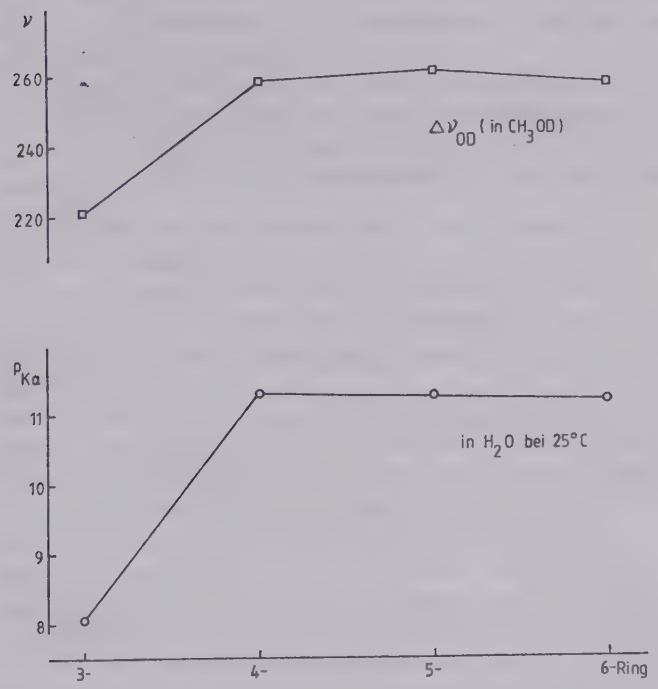


Abb. 126 Frequenzverschiebung der OD-Bande durch Ausbildung eines H-Brückenkomplexes (obere Kurve) und p_{Ka}- Wert in H_2O (untere Kurve) in Abhängigkeit von der Ringgröße

Der Dreiring ist in Wasser die schwächste Base und somit der schlechteste Elektronendonator in der untersuchten Reihe. Der Extremwert liegt wieder beim Azetidin (Abb. 126 untere Hälfte).

Dasselbe gilt auch für die Verschiebung der OD-Bande bei Ausbildung eines H-Brückenkomplexes mit CH_3OD (Abb. 126 oberer Teil). Erklärt wird dieses Verhalten wieder mit der, je nach Ringgröße, unterschiedlichen Elektronendichteverteilung bzw. dem teilweise aromatischen Charakter des Aziridins.

Um den Einfluß der Ringspannung auf die Elektronendonatorfähigkeit des N-Atoms zu untersuchen, bestimmten Brown und Gerstein (140) die Dissoziationskonstanten und daraus die ΔH-Werte für die Additionsverbindungen cyclischer Imine mit Trimethylboran. Für ΔH in Abhänigkeit von der Ringgröße erhielten sie den in Abbildung 127 wiedergegebenen Zusammenhang.

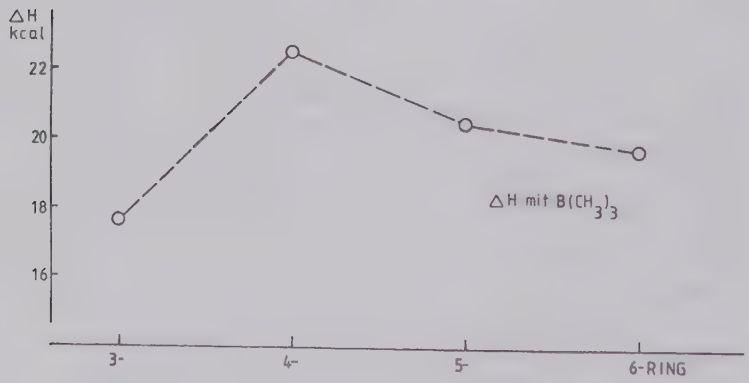


Abb. 127 Bindungsenthalpie ΔH im Komplex mit $B(CH_3)_3$ in Abhängigkeit von der Ringgröße.

Den stabilsten Komplex bildet Azetidin, gefolgt von Pyrrolidin und Piperidin, den schwächste Aziridin. Brown und Gerstein erklären dieses Verhalten mit einer Abnahme des sterischen Effektes in Abhängigkeit von der Ringgröße. Danach sollte der Dreiring die stärkste Additionsverbindung bilden, da bei ihm der sterische Effekt am kleinsten ist. Das ist aber nicht der Fall. Daher wird dem sterischen Effekt hier eine untergeordnete Rolle

zugeschrieben. Dominierend ist beim Aziridin der innere Spannungseffekt des Ringes.
Addition eines Protons oder eines Trimethylboranmoleküls an das einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs ändert dessen Koordinationszahl. Durch den Übergang des dreibindingen Stickstoffs zur Koordinationszahl vier wird die innere Spannung der Ringe erhöht. Das macht sich beim Aziridin besonders stark bemerkbar, weil der Dreiring sehr gespannt ist.
Betrachtet man die Elektronendonatorfähigkeit des Stickstoffs, ist nach den Ergebnissen der eben zitierten Arbeiten der Dreiring der schlechteste und der Vierring der beste Elektronendonor in der untersuchten Reihe.

Bei der Ausbildung von Eigenassoziaten wirken die gesättigten Stickstoffheterocyclen gleichzeitig als Protonendonatoren bzw. Elektronenacceptoren und Protonenacceptoren oder Elektronendonatoren. Im Komplex mit Aceton haben die gesättigten cyclischen Amine nur Protonendonatorfunktion, da das Aceton als Protonenacceptor wirkt.
Geht man davon aus, daß ein guter Protonendonator ein schlechter Elektronendonator ist und umgekehrt, läßt sich erklären, warum die Frequenzverschiebungen $\Delta\nu_{NH}$ in Abhängigkeit von der Ringgröße im Komplex mit Aceton spiegelbildlichen Kurvenverlauf zeigen, wenn man mit den eben zitierten Beispielen vergleicht.
Ebenfalls spiegelbildlichen, d. h. parallelen Kurvenverlauf zur Frequenzverschiebung im Heteroassoziat, erhält man für die Frequenzverschiebung der NH-Valenz bei Eigenassoziation der cyclischen Imine, da hier ebenfalls die Protonendonatorfähigkeit und nicht, wie in den zitierten Arbeiten, die Elektronendonatorfähigkeit betrachtet wird.

Nimmt man die von Brown und Gerstein (140) berechneten Δ H-Werte und trägt diese gegen die gemessenen Frequenzverschiebungen $\Delta\nu_{SA}$ und $\Delta\nu_{HA}$ der NH-Valenzschwingungen bei Ausbildung der 1:1 Selbst- und Heteroassoziate auf, erhält man die in Abbildung 128 gezeichneten Geraden, mit unterschiedlicher, negativer Steigung, die dadurch zustande kommt, daß Trimethylboran als Elektronenacceptor und nicht wie Aceton als Elektronendonator wirkt.

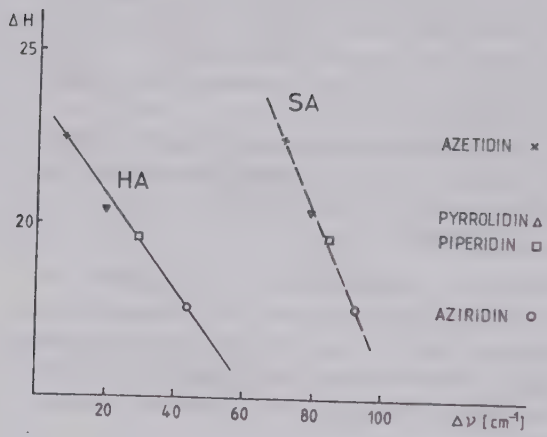


Abb. 128 Zusammenhang zwischen Δ H-Werten der Komplexe mit $B(CH_3)_3$ und den experimentell gefundenen Frequenzverschiebungen $\Delta\nu_{NH}$ bei Eigenassoziation und Ausbildung eines Hetroassoziates mit Aceton

Aus der linearen Beziehung zwischen Δ H und der NH-Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{NH}$ kann man schließen, daß die für die 1:1 Selbstassoziate und die für die 1:1 Heteroassoziate mit Aceton getroffene Frequenzzuordnung für den NH-Valenzschwingungsbereich richtig sein dürfte.

In wie weit die Interpretation der FIR-Spektren richtig ist, ist schwer zu sagen, da durchaus auch eine andere Deutung der breiten und schwachen Absorptionen denkbar wäre. Hier sollten auf jeden Fall noch weitere Messungen mit den am Stickstoff deuterierten Verbindungen durchgeführt werden.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte geklärt werden, ob sich spektroskopisch eine Abhängigkeit der H-Brückenbindungsstärke von den Bindungsverhältnissen am Stickstoffatom nachweisen läßt.

Als Modellsubstanzen dienten Komplexe zwischen Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin und Piperidin als Protonendonatoren und Aceton als Protonenacceptor. Diese Verbindungen wurden gewählt, weil sie sich im CNC-Bindungswinkel des Ringgerüstes deutlich unterscheiden.

Da die NH-Gruppe in diesen Molekülen gleichzeitig als Protonendonator und -acceptor wirken kann, können sich neben den Heteroassoziaten mit N-H...O Brücken auch Selbstassoziate mit N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Für die Interpretation der Spektren der Heteroassoziate ist daher auch eine Zuordnung der Selbstassoziatbanden notwendig.

Die H-Brücken in den untersuchten Systemen sind sehr schwach und konnten in der Gasphase weder im IR- noch im FIR-Spektrum nachgewiesen werden. Auch FIR-Untersuchungen von Lösungen waren erfolglos. Erst mit Hilfe der Matrixisolationsspektroskopie gelang es, durch Ausbildung von H-Brückenbindungen verursachte Frequenzverschiebungen der NH-Valenzschwingung in den IR-Spektren der untersuchten Assoziate nachzuweisen. Für die Selbstassoziate liegen die Frequenzverschiebungen zwischen ca. 70 cm^{-1} und 92 cm^{-1} und für die Heteroassoziate zwischen 7.5 cm^{-1} und 45 cm^{-1}.

Die niederfrequenten Streckschwingungen der N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen konnten nur an Hand der Differenzspektren (getempert - ungetempert) bestimmten Frequenzen im Bereich zwischen 90 cm^{-1} und 130 cm^{-1} zugeordnet werden, da diese Schwingungen auch in der Matrix sehr breit sind und geringe Intensität besitzen. Die Zuordnung dieser Absorptionen ist noch nicht ganz gesichert. Hier sollten die Spektren der am Stickstoff deuterierten Komponenten aufgenommen und als Zuordnungshilfe herangezogen werden.

Erschwerend kam bei der Interpretation der FIR-Spektren hinzu, daß fast alle Proben Wasserspuren als Verunreinigung enthielten. Wasser besitzt einige Absorptionen in diesem für die H-Brückenvalenzschwingung interessanten Frequenzbereich.

Normalkoordinatenanalysen sollten Aussagen über die Valenzkraftkonstanten für die H-Brückenbindungen in den Komplexen ermöglichen. Dazu mußten auch Normalkoordinatenanalysen für die Teilmoleküle durchgeführt werden, da deren Kraftfelder als Ausgangswerte für die Berechnung der Kraftkonstanten in den Komplexen verwendet werden sollten.

Für die Selbstassoziate wurden keine Valenzkraftkonstanten für die N-H...N Brücke bestimmt, da die Schwingungsfrequenzen aus den Matrixspektren der Teilmoleküle nicht zu bestimmen waren.

Auf Grund der Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung kann man folgern, daß die H-Brückenbindung durch die Ringgröße und damit den CNC-Bindungswinkel beeinflußt wird. Sieht man die Größe der Frequenzverschiebung als Maß für die Bindungsstärke einer H-Brückenbindung an, kann man sagen, daß Aziridin die stärkste und Azetidin die schwächste H-Brücke in der untersuchten Reihe bildet. Pyrrolidin und Piperidin liegen zwischen diesen beiden Extremwerten, wobei vom Azetidin zum Piperidin eine nahezu monotone Zunahme der Bindungsstärke zu beobachten ist, wenn man die Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung bzw. die Änderung der NH-Valenzkraftkonstanten gegen die Ringgröße oder den CNC-Bindungswinkel aufträgt. Der Dreiring Aziridin bildet eine Ausnahme, da er die größte Frequenzverschiebung und die deutlichste Änderung der NH-Kraftkonstanten aufweist. Abschätzungen einer H-Brückenkraftkonstanten unter Verwendung des Zweimassenmodells geben die experimentell gefundenen Ergebnisse (Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung und Schwingungsfrequenzen der H-Brücke aus den FIR-Messungen) qualitativ richtig wieder.

Aus der Normalkoordinatenanalyse der Komplexe erhält man dagegen für die Systeme Aziridin-Aceton und Azetidin-Aceton praktisch dieselben Zahlenwerte für die Valenzkraftkonstante der H-Brücke. Betrachtet man jedoch nur die Kraftkonstanten für die Komplexe Azetidin, Pyrrolidin und Piperidin mit Aceton, werden die Bindungsverhältnisse, wie auf Grund der Frequenzverschiebung und der Änderung der Kraftkonstanten für die NH-Valenzschwingung erwartet, durch die Normalkoordinatenanalyse richtig wiedergegeben.

Warum sich die Normalkoordinatenanalyse auf den Komplex Aziridin-

Aceton nicht anwenden läßt, ist noch nicht geklärt. Es ist z. B. denkbar, daß

a) das Ausgangskraftfeld für Aziridin falsch ist, weil sich der stark gespannte Dreiring in der Normalkoordinatenanalyse nicht mehr harmonisch behandeln läßt, da die Schwingungen stark anharmonisch sein könnten. Die Frequenzen dieses Moleküls sollten daher für die Rechnung um die anharmonischen Beiträge korrigiert werden,
b) im Komplex Aziridin-Aceton starke Kopplungen mit anderen Schwingungen auftreten, die durch die harmonische Näherung der Normalkoordinatenanalyse nicht beschrieben werden können,
c) Wechselwirkungskraftkonstanten für die Beschreibung der H-Brükke eine größere Rolle spielen als bei den anderen Komplexen,
d) die kinematischen Kopplungen anders sind und
f) die Struktur für diesen Komplex geändert werden sollte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß, verglichen mit Untersuchungen der cyclischen Imine in Assoziaten mit Phenol, CH_3OD und Triäthylamin bzw. mit anderen chemischen Eigenschaften wie z. B. der Dissoziationskonstanten, der chemischen Verschiebung, der Bindungsenthalpie o. Ä., die in der Literatur beschrieben sind, die Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung ganz gut geeignet ist, die Stärke einer H-Brückenbindung abzuschätzen, während die niederfrequenten, auch experimentell schwerer zugänglichen, H-Brückenvalenzschwingungen nicht unbedingt eindeutige Aussagen über die Kraftkonstante und damit über die Bindungsstärke ermöglichen.

Eine grobe Abschätzung der H-Brückenkraftkonstanten unter Verwendung des einfachen Zweimassenmodells scheint manchmal bessere und qualitativ richtigere Werte zu liefern als die relativ aufwendige Normalkoordinatenanalyse H-Brücken gebundener Komplexe.

Literaturverzeichnis

(1) S. N. Vinogradov, R. H. Linell, Hydrogen Bonding, van Nostrand, New York (1971)

(2) G. Geiseler, H. Seidel, Die Wasserstoffbrückenbindung, Verlag Vieweg, Braunschweig (1977)

(3) Th. Di Paolo, C. Sandorfy, Can. J. Chem. 52, 3612 (1974)

(4) M. Müsse, Dissertation, in Vorbereitung

(5) R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 5, 839 (1937)

(6) S. Singh, A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Trans. Farad. Soc., 62, 1056 (1966)

(7) H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas (Eds.), Molecular Interactions, John Wiley & Sons, Chichester (1980)

(8) P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), The Hydrogen Bond Vol. 1-3, Elsevier, Amsterdam (1976)

(9) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman & Co., New York (1960)

(10) M. D. Joesten, L. J. Schad, Hydrogen Bonding, Marcel Dekker Inc., New York (1974)

(11) D. Hadzi (Ed.), Hydrogen Bonding, Pergamon Press (1959)

(12) P. A. Kollman, L. C. Allen, Chem. Rec., 72, 283 (1972)

(13) G. Geiseler, Z. f. Chem., 15, 417 (1975)

(14) P. Schuster, Z. f. Chem., 13, 41 (1973)

(15) A. Novak in Th. M. Theophanides (Ed.): IR and Raman Spectr. of Biol. Mol. NATO Adv. Study Inst,Ser., D. Reidel Publ. Comp., 279-303 (1979)

(16) E. R. Lippincott, R. Schroeder, J. Chem. Phys., 23, 1099 (1955)

(17) E. B. Wilson jr., J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York-Toronto-London (1955)

(18) P. Gans, Vibrating Molecules, Chapman & Hall (1971)

(19) L. A. Woodward, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Oxford University Press (1972)

(20) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to IR and Raman Spectroscopy (1975)

(21) A. Fadini, Molekülkraftkonstanten, Dr. D. Steinkopff Verlag Darmstadt (1976)

(22) D. Steele, Theory of Vibrational Spectroscopy, Saunders, Philadelphia, Pennsylvania (1971)

(23) C. Eckart, Phys. Rev., 47, 552 (1933)

(24) J. C. Decius, J. Chem. Phys., 17, 1315 (1949)

(25) F. Höfler, K. Haßler, Monatsh. Chem., 108, 169-73 (1977)

(26) F. Billes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (tomus), 49, 97-108 (1966)

(27) H. Günther, Programm RED

(28) K. F. Gebhardt, Programm UMAT

(29) I. Botskor, V. Typke, Programm MODEL

(30) J. H. Schachtschneider, V.Typke, Programm GMAT

(31) F. Gleisberg, Programm ZMAT

(32) J. H. Schachtschneider, Snyder, H. Günther, Programm FPERTMIN

(33) J. H. Schachtschneider, Snyder, Programm FPERT

(34) G. H. Golug, C. Reinsch, Num. Math., 14, 403 (1970)

(35) V. Hoffmann, CNDO-Berechnungen, unveröffentlicht

(36) H. Günther, Programm SORT

(37) Handbook of Chem. & Phys. Vol. 53

(38) D. R. Burrfield, R. H. Smithers, J. Org. Chem., 43, 3966 (1978)

(39) S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., 78, 4917 (1956)

(40) K. N. Rao, C. J. Humphreys, D. H. Rank, Wavelength Standards in the IR, Acad. Press (1966)

(41) UPAC Tables of Wavenumbers for Calibration of IR-Spectrometers, Buttworth (1961)

(42) T. Ueda, T. Shimanouchi, J. Mol. Spectr., 28, 350 (1968)

(43) W. A. Seth-Paul, J. Mol. Struct., 50, 29-41 (1978)

(44) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution, 2. Aufl., Dr. D. Steinkoppf Verlag Darmstadt

(45) W. J. Potts, Spectrochim. Acta, 21. 511-27 (1965)

(46) R. W. Mitchell, J. C. Burr jr., J. A. Merritt, Spectrochim. Acta, 23A, 195-207 (1967)

(47) J. R. Durig, S. F. Bush, W. C. Harris, J. Chem. Phys., 50, 2851 (1969)

(48) J. W. Russell, M. Bishop, J. Limburg, Spectrochim. Acta, 25A, 1929-39 (1969)

(49) E. R. Razumova, R. G. Kostyanovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 9, 2003-11 (1974), transl. Bull. Acad. Sci. USSR, 9, 1924ff (1974)

(50) H. T. Hoffman jr., G. E. Evans, G. Glockler, J. Am. Chem. Soc., 73, 3028-30 (1951)

(51) B. Bak, St. Skaarup, J. Mol. Struct., 10, 385-91 (1971)

(52) K. Kalcher, W. Kosmus, K. Faegri jr., Spectrochim. Acta, 34A, 889-93 (9181)

(53) H. W. Thompson, G. P. Harris, J. Chem. Soc., 301 (1944)

(54) M. Spiekermann, D. Bougeard, B. Schrader, J. Mol. Struct., 60, 55-65 (1980)

(55) C. E. Blom, C. Altona, Mol. Phys., 31, 1377-91 (1976)

(56) J. R. Robins, S. J. Daunt, H. F. Shurvell, J. Raman Spectr., 5, 411-16 (1976)

(57) T. Hirokawa, M. Hayashi. H. Murata, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A, 37, 271-82 (1973) und 37, 283-300 (1973)

(58) Hs. H. Günthard, R. C. Lord, T. K. McCubbin jr., J. Chem. Phys., 25, 768 (1956)

(59) S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta, 16, 1022 (1960)

(60) B. Vizi, S. J. Cyvin, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 59, 91 (1969)

(61) G. Hagen, Acta Chem. Scand., 23, 2311-16 (1969)

(62) L. Nemes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 59, 75-83 (1969)

(63) J. L. Duncan, G. R. Burns, J. Mol. Spectr., 30, 253 (1969)

(64) V. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov, I. Hargittai, J, Mol. Struct., 34, 99-112 (1976)

(65) R. F. Zürcher, Dissertation ETH Zürich, 1956

(66) F. A. Miller, R. J. Capwell, R. C. Lord, D. G. Rea, Spectrochim. Acta, 28A, 603-18 (1972)

(67) R. C. Lord, I. Nakagawa, J. Chem. Phys., 39, 2951 (1963)

(68) O. Gebhardt, B. N. Cyvin, Monatsh. Chem., 105, 1050 (1974)

(69) E. Lippert, H. Prigge, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 554 (1963)

(70) D. Dolphin, A. Wick, Tabulation of IR Spectral Data, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto (1977)

(71) A. L. Smith, Applied IR Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto (1979)

(72) G. J. Leary, R. D. Topsom, Spectrochim. Acta, 21, 1161 (1965)

(73) L. A. Carreira, R. C. Lord, J. Chem. Phys., 51, 2735 (1969)

(74) L. A. Carreira, R. O. Carter, J. R. Durig, J. Chem. Phys., 57, 3384 (1972)

(75) A. G. Robiette, T. R. Borgers, H. L. Strauss, Mol. Phys., 42, 1519-24 (1981)

(76) J. Catalân, O. Mo, M. Yanez, J. Mol. Struct., 43, 251 (1978)

(77) P. N. Skancke, G. Fogarasi, J. E. Boggs, J. Mol. Struct., 62, 259-73 (1981)

(78) D. F. Bocian, G. A. Schick, R. R. Birge, J. Chem. Phys., 75, 2626 (1981)

(79) D. Cremer, O. V. Dorofeeva, V. S. Mastyukov, J. Mol. Stuct., 75, 225-40 (1981)

(80) P. N. Skancke, J. E. Boggs, J. W. Bevan, Acta Chem. Scand., A34, 223-227 (1980)

(81) K. F. Gebhardt, Dissertation Tübingen, 1977

(82) H. Günther, unveröffentlicht

(83) H. Günther, H. Oberhammer, G. Schrem, in Vorbereitung

(84) G. Pfafferott, Diplomarbeit Tübingen, 1981

(85) T. S. Khoan, Yu. A. Pentin, A. A. Ivlev, Opt. Spektrosk., 35, 1060-64 (1973), transl. Opt. Spectrosc., 35, 616 (1973)

(86) N. D. Chizhikova, O. S. Anisimova, Yu. A. Pentin, L. G. Yudin, Zh. Strukt. Khim., 10, 613-17 (1969)

(87) H. Tschamler, H. Voetter, Monatshefte, 83, 302 (1952)

(88) J. C. Evans, J. C. Wahr, J. Chem. Phys., 31, 655 (1959)

(89) J. P. McCollough, D. R. Douslin, W. N. Hubbard, S. S. Todd, J. F. Messerly, J. A. Hossenlopp, F. R. Frow, J. P. Dawson, G. Waggington, J. Am. Chem. Soc., 81, 5884 (1959)

(90) M. Guiliano, G. Mille, T. Avignon, J. Chouteau, J. Raman Spectrosc., 7, 214-224 (1978)

(91) F. Miller, R. Inskeep, J. Chem. Phys., 18, 1519 (1950)

(92) B. Crunette, W. H. Shaffer, J. Mol. Spectrosc., 1, 239 (1957)

(93) R. S. Lebedev, A. V. Sechkarev, Opt. i. Spektrosk., 7, 164 (1959), transl. Opt. Spectrosc.(USSR), 7, 104 (1959)

(94) R. S. Lebedev, Opt. Spectrosc. (USSR), 6, 101 (1959)

(95) J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2483 (1947)

(96) F. H. Kruse, D. W. Scott, J. Mol. Spectrosc., 20, 276 (1966)

(97) J. R. Villarreal, J. Laane, S. F. Bush, W. C. Harris, Spectrochim. Acta, 35A, 331 (1979)

(98) K. D. Möller, W. G. Rothschild, Far IR-Spectroscopy, John Wiley Intersci., S. 245, (1971)

(99) J. Laane, in J. R. Durig (Ed.), Vibrational Spectrosc. & Struct. Vol. I, Chapt. 2

(100) A. C. Legon, Chem. Rev., 80, 231-62 (1980)

(101) R. H. Linnell, M. Aldo, F. Raab, J. Chem. Phys., 36, 1401 (1962)

(102) A. E. Lutskii, E. J. Goncharova, Russ. J. Phys. Chem., 40, 1470 (1966)

(103) D. Vedal, O. H. Ellestad, P. Klaboe, G. Hagen, Spectrochim. Acta, 32A, 877-90 (1976)

(104) T. V. Titova, O. S. Anisimova, Yu. A. Pentin, Opt. i. Spektrosk., 23, 905 (1967), transl. Opt. Spectrosc.(USSR), 23, 495 (1967)

(105) D. W. Scott, J. Chem. Thermodyn., 3, 649-56 (1971)

(106) C. Rounds, H. L. Strauss in J. R. Durig, Vibr. Spectr. & Struct. Vol. VII, 238ff (1978)

(107) K. B. Wiberg, A. Shrake, Spectrochim. Acta, 27A, 1139 (1971)

(108) D. Vedal, O. H. Ellestad, P. Klaboe, G. Hagen, Spectrochim. Acta, 31A, 339-54 (1975)

(109) D. Vedal, O. H. Ellestad, P. Klaboe, G. Hagen, Spectrochim. Acta, 31A, 355-72 (1975)

(110) J. B. Lambert, S. I. Featherman, Chem. Rev., 75, 611 (1975)

(111) J. D. Blackburne, A. R. Katritzky, Y. Takenchi, Acc. Chem. Res., 8, 300 (1975)

(112) F. A. L. Anet, I. Yavari, J. Am. Chem. Soc., 99, 2794 (1977)

(113) J. E. Parkin, P. J. Buckley, C. C. Costain, J. Mol. Spectrosc., 89, 465-83 (1981)

(114) P. J. Buckley, C. C, Costain, J. E. Parkin, Chem. Comm., 668-669 (1968)

(115) Yu. A. Pentin, O. S. Anisimova, Opt. i. Spektrosk., 26, 68-74 (1969), transl. Opt. Spetrosc.(USSR), 26, 35 (1969)

(116) F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 641 (1957)
F. Bohlmann, Chem. Ber., 91, 2157 (1958)

(117) A. G. S. Janossy, S. Dmeter, Spectr. Lett., 8, 805 (1975)

(118) H. Voetter, H. Tschamler, Monatsh. Chem., 84, 134 (1953)

(119) H. Fuhrer, V. B. Kartha, P. J. Krueger, H. H. Mantsch, R. N. Jones, Chem. Rev., 72, 439 (1972)

(120) D. R. Smith, B. K. McKenne. K. D. Möller, J. Chem. Phys., 45, 1904 (1966)

(121) P. Cossee, J. H. Schachtschneider, J. Chem. Phys., 44, 97 (1966)

(122) G. Dellepiane, J. Overend, Spectrochim. Acta, 22, 593 (1966)

(123) M. T. Forel, M. Fourassier, Spectrochim. Acta, 23A, 1977 (1967)

(124) P. F. Krause, B. G. Glagola, J. E. Katon, J. Chem. Phys., 61, 5331 (1974)

(125) P. Mirone, Spectrochim. Acta, 20, 1646, (1964)

(126) J. R. Allkins, E. R. Lippincott, Spectrochim. Acta, 25A, 761-64 (1969)

(127) J. D. Swalen, C. C. Costain, J. Chem. Phsy., 31, 1562 (1959)

(128) R. Peter, H. Dreizler, Z. Naturforsch., 20A, 301 (1965)

(129) R. M. Bentwood, A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Spectrosc., 84, 391-404 (1980)

(130) A. J. Barnes, K. Szczepaniak, W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Struct., 59,39-53 (1980)

(131) B. Nelander, J. Chem. Phys., 72, 77 (1980)

(132) H. Hollenstein, Hs. H. Günthard, J. Mol. Spectrosc., 84, 457-77 (1980)

(133) K. D. Möller, H. G. Andresen, J. Chem. Phys., 37, 1800 (1962)

(134) H. E. Hallam, Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, John Wiley & Sons, London-New York- Sydney (1973)

(135) E. Knözinger, D. Leutloff, J. Chem. Phys., 74, 4812 (1981)

(136) A. E. Lutskii, E. I. Goncharova. Russ. J. Phys. Chem., 41, 271 (1967)

(137) J. Catalán, M. Macias, O. Mo, M. Yanez, Mol. Phys., 34, 1429-36 (1977)

(138) P. J. Krueger, J. Jan, Can. J. Chem., 48, 3236 (1970)

(139) S. Searles, M. Tamres, F. Block, L. A. Quarterman, J. Am. Chem. Soc., 78, 4917 (1956)

(140) H. C. Brown, M. Gerstein, J. Am. Chem. Soc., 72, 2926 (1950)

(141) E. Lippert, H. Prigge, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 415 (1963)

(142) H. S. Gutowsky, R. L. Rutlege, M. Tamres, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 76, 4242 (1954)

(143) E. Lippert, H. Prigge, Liebigs Ann. Chem., 659, 81 (1962)

(144) R. J. Jakobson, J. W. Brasch, Spectrochim. Acta, 21, 1753 (1965)

(145) G. C. Pimentel. A. L. McClellan, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 347 (1971)

(146) S. G. W. Ginn, J. L. Wood, Spectrochim. Acta, 23A, 611 (1967)

(147) D. L. Cummings, J. L. Wood, J. Mol. Struct., 20, 1 (1974)

(148) C. Berthomieu, C. Sandorfy, J. Mol. Spectrosc., 15, 15 (1965) C. Sandorfy in P.Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), The Hyrogen Bond, Vol. II

(149) G. C. Pimentel, Ch. H. Sederholm, J. Chem. Phys., 24, 639 (1956)

(150) H. Lettau, Chemie der Heterocyclen, VEB Leipzig (1980)

(151) H. P. Hamlow, S. Okuda, N. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 2253 (1964)

(152) P. J. Krueger, J. Jan, Can. J. Chem., 48, 3230 (1970)

(153) J. Goubeau, Angew. Chem., 73, 305 (1961)

(154) G. Frenking, H. Kato, K. Hirao, K. Fukuri, Bull. Chem. Soc. Japn., 48, 2769 (1975)

(155) K. W. F. Kohlrausch, R. Seka, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 69, 729 (1936)

Lebenslauf

1946	geboren am 26. April in Heidenheim Eltern: Albert Schrem und Line, geb. Häußler
1953 - 1957	Besuch der Volksschule Giengen
1957 - 1966	Besuch des Gymnasiums Giengen Reifeprüfung am 24. Februar
1966	Beginn des Studiums der Chemie und Biologie (4 Semester) an der Universität Tübingen Chemie-Vordiplom: 14. April 1969 Chemie-Diplom: 30. September 1974
1973 - 1974	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. D. Oelkrug
1974 - 1983	Doktorarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. V. Hoffmann über das Thema "Untersuchungen zum Einfluß der Ringgröße auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen gesättigten Stickstoffheterocyclen und Aceton, Matrix-IR-Spektroskopie und Normalkoordinatenanalyse"
1973 - 1979	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

D. Babel, E. Bayer, W. Braun, w. Bues, E. Bünning, K. G. Grell, M. Hanack, G. Häfelinger, S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, W. Kraus, H. Krüger, H. Mauser, H. Metzner, K. Mörike, Eu. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Schweizer, E. Stumpp, H. Suhr, G. Weitzel

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791